

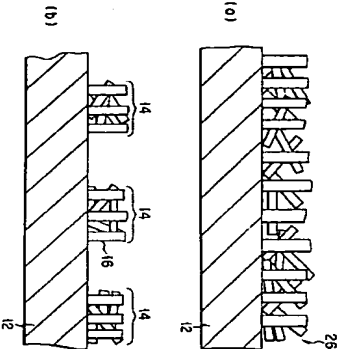
(5) InCl ₃ *	発明記号	P I	F
H 0 1 J	1/30	H 0 1 J	1/30
9/02	9/02	A	B

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平9-249398	(71) 出願人	00003078 株式会社東芝
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月12日	(72) 発明者	特余川(株)南市区堀川町2番地 中本 正彦 特余川(株)南市区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究所セクター内 (74) 代理人 井理士 鈴木 武彦 (外6名)
(31) 優先権主張番号	特願平9-249440		
(32) 優先日	平8(1996) 9月18日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) [発明の名称] 電界放出型冷陰極装置、その製造方法及び真空マイクロ装置

(57) [要約]
【課題】 電界放出特性が均一で且つ低電圧駆動が可能で電界放出効率の高い電界放出型冷陰極装置を提供する。
【解決手段】 電界放出型冷陰極装置は、支持基板12と、支持基板12上に配設された電子を放出するための複数のエミッタ14とを有する。エミッタ14の尖々は、基本的に放射の6員環の連なりから構成される複数のカーボンチューブ16から形成される。全カーボンチューブ16の70%以上は30nm以下の直径を有する。エミッタ14を形成するカーボンチューブ16の底面直径に対する高さの比をポアソン比は、3以上で1×10⁻⁶以下で、図ましくは、3以上で1×10⁻⁹以下に設定される。カーボンチューブ16における放射の6員環の周期は、0.426nmまたは0.738nmの倍数である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、を具備し、前記エミッタがラレーンまたはカーボンナチューブを具備することを特徴とする電界放出型冷陰極装置。
【請求項2】 前記エミッタが複数のラレーンまたはカーボンナチューブを具備することを特徴とする請求項1に記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項3】 前記支持部材上に配設されたカソード配線層を具備し、前記エミッタが前記カソード配線層上に配設されることを特徴とする請求項1または2に記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項4】 前記カソード配線層がMo、Ta、W、Cr、Ni、Si、LaB₆、AlN、GaN、グラファイト、ダイヤモンドからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする請求項3に記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項5】 前記エミッタが、前記支持部材に支持された導電性凸部を具備し、前記ラレーンまたはカーボンナチューブが前記導電性凸部の先端部に支持されることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項6】 前記ラレーンまたはカーボンナチューブが部分的に前記導電性凸部に埋設されることを特徴とする請求項5に記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項7】 前記導電性凸部がMo、Ta、W、Cr、Ni、Si、LaB₆、AlN、GaN、グラファイト、ダイヤモンドからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする請求項5または6に記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項8】 前記エミッタに対して間隔を置いて斜向するゲー電極を具備することを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項9】 前記支持部材が合成樹脂から基本的に形成されることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項10】 前記カーボンナチューブが、周期が0.426nmまたは0.738nmの倍数の放射の6員環の連なりから基本的に形成されることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項11】 前記カーボンナチューブの直径が30nm以下であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項12】 前記カーボンナチューブの端部が放射の5員環、6員環、7員環を含むグラファイトシートにより閉じられていることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項13】 前記エミッタを形成する前記カーボンナチューブの底面直径に対する高さの比をポアソン比が、3以上で1×10⁻⁶以下であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項14】 前記ポアソン比が、3以上で1×10⁻⁹以下であることを特徴とする請求項13に記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項15】 前記カーボンナチューブ内に配設された、電子を放出することのできる導電性凸部を具備することを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項16】 前記凸部がMo、Ta、W、Cr、Ni、Si、LaB₆、AlN、GaN、グラファイト、ダイヤモンドからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする請求項15に記載の電界放出型冷陰極装置。
【請求項17】 支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、前記エミッタがラレーンまたはカーボンナチューブを具備することと、前記支持部材と協働して前記エミッタを包囲する真空放電空間を形成する凸部材と、前記エミッタに対して間隔を置いて配設された引出し電極と、前記エミッタと前記引出し電極との電位差により前記エミッタから電子が放出されることを、を具備することを特徴とする真空マイクロ装置。
【請求項18】 前記引出し電極が前記支持部材に支持されたゲー電極からなることを特徴とする請求項17に記載の真空マイクロ装置。
【請求項19】 前記エミッタと対向する位置で前記凸部材上にアノード電極が配設されることを特徴とする請求項18に記載の真空マイクロ装置。
【請求項20】 前記引出し電極が前記エミッタと対向する位置で前記凸部材上に配設されたアノード電極からなることを特徴とする請求項17に記載の真空マイクロ装置。
【請求項21】 支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するための複数の放射のエミッタと、を具備する電界放出型冷陰極装置の製造方法において、収束部材を真空処理室内に配置する工程と、前記真空処理室内を不活性ガスの真空雰囲気中に設定する工程と、前記真空処理室内で放射を昇華させる工程と、前記収束部材上に前記放射を析出させることによりカーボンナチューブを形成する工程と、カーボンナチューブを前記収束部材から前記支持部材上に移し、前記カーボンナチューブを具備する前記エミッタを形成する工程と、を具備することを特徴とする電界放出型冷陰極装置の製造方法。
【請求項22】 支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するための複数の放射のエミッタと、を具備する電界放出型冷陰極装置の製造方法において、

前記支持部材を真空絶縁部材内に配置する工程と、前記真空絶縁部材を不活性ガスの真空雰囲気中に設定する工程と、前記真空絶縁部材内で炭素を昇華させる工程と、前記支持部材上に前記炭素をカーボンナノチューブとして析出させることにより、前記カーボンナノチューブを具備する前記エミッタを形成する工程と、を具備することを特徴とする電界放出型冷陰極装置の製造方法。

【請求項23】前記炭素の昇華が、抵抗加熱、電子ビーム、レーザー放電、レーザ光照射からなる群から選択された手段により行われることを特徴とする請求項21または22に記載の製造方法。

【請求項24】電子を放出することのできる導電性充填層を前記カーボンナノチューブ内に形成する工程を具備することとを特徴とする請求項21乃至23のいずれかに記載の製造方法。

【請求項25】支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、を具備する電界放出型冷陰極装置の製造方法において、セールド部材に直接の突った凹部を形成する工程と、前記凹部内にフラーレンまたはカーボンナノチューブを配置する工程と、前記凹部内に導電性材料を充填して導電性凸部を形成する工程と、前記導電性凸部を被むように前記セールド部材に前記支持部材を設ける工程と、前記セールド部材を繪着することにより、前記支持部材上で前記真空絶縁部材及び前記フラーレンまたはカーボンナノチューブを具備する前記エミッタを露出させる工程と、を具備することを特徴とする電界放出型冷陰極装置の製造方法。

【請求項26】前記凹部内に前記導電性材料を充填する前に、前記凹部の内面を絶縁層で被覆する工程を具備することとを特徴とする請求項25に記載の製造方法。

【請求項27】前記エミッタに対向し且つ前記支持部材上に絶縁層を介して支持されるように、グート電極を配設する工程を具備することを特徴とする請求項21乃至26のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電界放出型冷陰極装置、その製造方法、並びに冷陰極装置を用いた真空マイクロ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体加工技術を利用した電界放出型冷陰極装置の開発が近年活発に行なわれている。その代表的な例としては、スピント(C. A. Spindt)らが、*Journal of Applied Physics*, Vol. 47, 5248 (1976) に記載したものが知られている。この電界放出型冷陰極装置は、

Si 単結晶基板上に SiO_2 の層を更に形成し、この穴の中に、電界放出を行なう円筒上のエミッタを露着法により作製したものである。この具体的な製造方法を図17(a)～(c)を参照して説明する。

【0003】先ず、Si 単結晶基板1上に絶縁層として SiO_2 層2をCVD法等の露着法により形成する。次に、その上にグート電極層となるM層3及び導電層として使用されるA1層4をスパッタリング法等で形成する。次に、エッチングにより直径約1.5 μm 程度の穴5を層2、3、4に形成する(図17(a))。

【0004】次に、この穴5の中に、電界放出を行なうための円筒形状のエミッタを露着法により作製する(図17(b))。このエミッタ7の形成は、エミッタの材料となる金属、例えばMoを、回転した状態の基板1に対して垂直方向から蒸着することにより行う。この際、穴5の開口に相当するピンホール径は、A1層4上にMo層6が堆積するにつれて減少し、最終的には0となる。このため、ピンホールを通して堆積する穴5内のエミッタ7も、その径がだいに減少し、円錐形状となる。A1層4上に堆積した余分のMo層6は後に除去する(図17(c))。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の製造方法及びその方法により作製された電界放出型冷陰極装置においては以下に述べるような問題点がある。

【0006】先ず、回転蒸着により、穴5の開口に相当するピンホールの直径が小さくなり、穴5の開口を利用してエミッタを形成しているため、エミッタ高さ、先端部の形状などがばらつき、電界放出の均一性が悪くなる。また、形状の平坦性や径まりが悪いため、特性の揃った多数の電界放出型冷陰極装置を同一基板上に作製しようとする場合には、生産コストが非常に高くなる。

【0007】また、電界放出効率を向上させるのに必要なエミッタ先端部の鋭さが欠けるため、駆動電圧が高くなり、電界放出効率の低下、消費電力の増大等の問題が生じる。高い駆動電圧を用いる場合、この電圧によりイオン化した残留ガスの影響をうけてエミッタ先端部の形状が変化しやすく、信頼性や寿命等の点でも問題が生じる。

【0008】また、 SiO_2 絶縁層をCVD法により厚く形成しているため、電界放出の効率を大きく左右するグートエミッタ間の距離の正確に制御できず、電界放出の均一性が良好でなく、ばらつきが発生する。また、グートエミッタ間距離が小さい方がより低電圧で電子を駆動させることができるが、例如图17(a)のエミッタとを近接させることが困難である。

【0009】また、製造方法の性質上、エミッタ基底部長さに対するエミッタ高さの割合、即ち、アスペクト比を2以上にすることが困難である。エミッタのアスペク

ト比は、高い方がエミッタ先端部に電界が集中したため、駆動電圧の低下、消費電力の低下等に大幅な効果がある。エミッタのアスペクト比を高くできない一つの理由は、上述の如く、エミッタ高さをコントロールする際、開口部が次第にふさがっていくことを利用していることによる。また、別の理由は、エミッタ基底部長さがスパッタ露光などにも用いられるアスペクト比と同じ長さになるため、スパッタ露光限界より小さな基底部長さを作製することができないことにある。このスパッタ露光限界はまた、エミッタ基底部長さに制限を加えるため、エミッタを高効率化する上で別の問題を引起している。

【0010】本発明は、上記の問題点を解決するためになされたもので、電界放出特性が均一で且つ低電圧駆動が可能で電界放出効率も高い電界放出型冷陰極装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】本発明はまた、蒸着機化が容易で、生産性に富み、且つ同一形状の多数なエミッタを多数形成可能な電界放出型冷陰極装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】本発明はまた、上述のような優れた特性を有する電界放出型冷陰極装置を用いた真空マイクロ装置を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の視点は、電界放出型冷陰極装置において、支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、を具備し、前記エミッタがフラーレンまたはカーボンナノチューブを具備することを特徴とする。

【0014】本発明の第1の視点は、第1の視点の電界放出型冷陰極装置において、前記エミッタが環状のフラーレンまたはカーボンナノチューブを具備することを特徴とする。

【0015】本発明の第3の視点は、第1または第2の視点の電界放出型冷陰極装置において、前記支持部材上に配設されたカソード配線層を具備し、前記エミッタが前記カソード配線層上に配設されることを特徴とする。

【0016】本発明の第4の視点は、第3の視点の電界放出型冷陰極装置において、前記カソード配線層がMo、Ta、W、Cr、Ni、Cuからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする。

【0017】本発明の第5の視点は、第1乃至第4のいずれかの視点の電界放出型冷陰極装置において、前記エミッタが、前記支持部材に支持された導電性凸部を具備し、前記フラーレンまたはカーボンナノチューブが前記導電性凸部の先端部に支持されることを特徴とする。

【0018】本発明の第6の視点は、第5の視点の電界放出型冷陰極装置において、前記フラーレンまたはカーボンナノチューブが部分的に前記導電性凸部に埋設されることを特徴とする。

【0019】本発明の第7の視点は、第5または第6の視点の電界放出型冷陰極装置において、前記導電性凸部がMo、Ta、W、Cr、Ni、Si、LaBa、AlN、Ga_N、グラファイト、ダイヤモンドからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする。

【0020】本発明の第8の視点は、第1乃至第7のいずれかの視点の電界放出型冷陰極装置において、前記エミッタに対して凹部を有し且つ対向するグート電極を具備することとを特徴とする。

【0021】本発明の第9の視点は、第1乃至第8のいずれかの視点の電界放出型冷陰極装置において、前記支持部材が合成樹脂から基本的に形成されることを特徴とする。

【0022】本発明の第10の視点は、第1乃至第9のいずれかの視点の電界放出型冷陰極装置において、前記カーボンナノチューブが、周期が0.426 nmまたは0.738 nmの整数の波長の6員環の道なりから基本的に構成されることを特徴とする。

【0023】本発明の第11の視点は、第1乃至第10のいずれかの視点の電界放出型冷陰極装置において、前記カーボンナノチューブの直径が30 nm以下であることを特徴とする。

【0024】本発明の第12の視点は、第1乃至第11のいずれかの視点の電界放出型冷陰極装置において、前記カーボンナノチューブの端部が炭素6員環、6員環、7員環を含むグラファイトシートにより閉じられていることを特徴とする。

【0025】本発明の第13の視点は、第1乃至第12のいずれかの視点の電界放出型冷陰極装置において、前記エミッタを形成する前記カーボンナノチューブの底面直径に対する高さの比をアスペクト比が、3以上で1×10⁶以下であることを特徴とする。

【0026】本発明の第14の視点は、第13の視点の電界放出型冷陰極装置において、前記アスペクト比が、3以上で1×10⁶以下であることを特徴とする。

【0027】本発明の第15の視点は、第1乃至第14のいずれかの視点の電界放出型冷陰極装置において、前記カーボンナノチューブ内に配設された、電子を放出することのできる導電性充填層を具備することとを特徴とする。

【0028】本発明の第16の視点は、第15の視点の電界放出型冷陰極装置において、前記充填層がMo、Ta、W、Cr、Ni、Si、LaBa、AlN、Ga_N、グラファイト、ダイヤモンドからなる群から選択された材料から基本的に形成されることを特徴とする。

【0029】本発明の第17の視点は、真空マイクロ装置において、支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、前記エミッタがフラーレンまたはカーボンナノチューブを具備することと、

前記支持部材と協働して前記エミッタを包囲する真空放電空間を形成する包囲部材と、前記エミッタに対して間隔をおいて配置された引出し電極と、前記エミッタと前記引出し電極との電位差により前記エミッタから電子が放出されることと、を具備することを特徴とする。

【0030】本発明の第18の視点は、第17の視点は、真空管100装置において、前記引出し電極が前記支持部材に支持されたグレート電極からなることを特徴とする。

【0031】本発明の第19の視点は、第18の視点は、真空管100装置において、前記エミッタと対向する位置で前記包囲部材上に配設されたエミッタと対向する位置で前記包囲部材上に配設されたグレート電極からなることを特徴とする。

【0032】本発明の第20の視点は、第17の視点は、真空管100装置において、前記引出し電極が前記エミッタと対向する位置で前記包囲部材上に配設されたエミッタと対向する位置で前記包囲部材上に配設されたグレート電極からなることを特徴とする。

【0033】本発明の第21の視点は、支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するための複数のエミッタと、を具備する電界放出型冷陰極装置の製造方法において、収束部材を真空処理室内に配置する工程と、前記真空処理室内を不活性ガスの真空雰囲気中に設定する工程と、前記真空処理室内で収束を昇降させる工程と、前記収束部材上に前記収束を併出させることによりカーボンナチューブを形成する工程と、前記カーボンナチューブを前記収束部材から前記支持部材上に移し、前記カーボンナチューブを具備する前記エミッタを形成する工程と、を具備することを特徴とする。

【0034】本発明の第22の視点は、支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するための複数のエミッタと、を具備する電界放出型冷陰極装置の製造方法において、前記支持部材を真空処理室内に配置する工程と、前記真空処理室内を不活性ガスの真空雰囲気中に設定する工程と、前記真空処理室内で収束を昇降させる工程と、前記収束部材上に前記収束を併出させることによりカーボンナチューブを形成する工程と、前記カーボンナチューブを前記収束部材から前記支持部材上に移し、前記カーボンナチューブを具備する前記エミッタを形成する工程と、を具備することを特徴とする。

【0035】本発明の第23の視点は、第21または第22の視点は、製造方法において、前記収束の昇降が、抵抗加熱、電子ビーム、レーザー放電、レーザー光照射からなる群から選択された手段により行われることを特徴とする。

【0036】本発明の第24の視点は、第21乃至第23のいずれかの視点は、製造方法において、電子を放出することのできる真性電圧増幅器を前記カーボンナチューブ内に形成する工程を具備することを特徴とする。

【0037】本発明の第25の視点は、支持部材と、前記支持部材上に配設された電子を放出するためのエミッタと、を具備する電界放出型冷陰極装置の製造方法にお

いて、セールド部材に底部の尖った凹部を形成する工程と、前記凹部内にフラーレンまたはカーボンナチューブを配置する工程と、前記凹部内に導電性材料を充填して導電性凸部を形成する工程と、前記導電性凸部を挟むように前記セールド部材に前記支持部材を接合する工程と、前記セールド部材を焼き付けることにより、前記支持部材上で前記導電性凸部及び前記フラーレンまたはカーボンナチューブを具備する前記エミッタを併出させる工程と、を具備することを特徴とする。

【0038】本発明の第26の視点は、第25の視点は、製造方法において、前記凹部内に前記導電性材料を充填する前に、前記凹部の内面を絶縁層で被覆する工程を具備することを特徴とする。

【0039】本発明の第27の視点は、第21乃至第26のいずれかの視点は、製造方法において、前記エミッタと対向し且つ前記支持部材上に絶縁層を介して支持されるように、グレート電極を配置する工程を具備することを特徴とする。

【0040】
【発明の實施の形態】 以下に図示の實施の形態を参照して本発明を詳述する。なお、以下の實施の形態においては、対応する部材には同じ符号を付し、重複する説明は必要に応じて省く。

【0041】図1(a)、(b)は本発明の實施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程図に示す縦断面図である。

【0042】図1(b)の図示の如く、この實施の形態に係る電界放出型冷陰極装置は、支持基板12と、支持基板12上に配設された電子を放出するためのエミッタ14とを有する。エミッタ14は、電界放出型冷陰極装置の用途に応じて、複数若しくは単数が支持基板12上に配設される。

【0043】支持基板12は、これ自体がカーボン配線層を兼ねる場合は、Mo、Ta、W、Cr、Ni、Cu、カーボンや、不純物をドープしたSi等の半導体等の導電性材料から基本的に形成される。また、カーボン配線層を別途設ける場合は、支持基板12は、ガラス、石英、合成樹脂等の絶縁性材料や、Si等の半導体材料から基本的に形成される。

【0044】エミッタ14の各々は、基本的に放射線の6員数の道なりから構成される複数のカーボンナチューブ16から形成される。通常、カーボンナチューブ16は、図1(a)、(b)の如く、倒木が重なり合うような状態で支持基板12上に存在し、以下

の図では、図を簡潔にするため、カーボンナチューブ16が縦に並んで立ち上った状態を示す。各エミッタ14が1つのカーボンナチューブ16からなるようにすることもできる。全カーボンナチューブ16の70%以上は30nm以下の直径を有する。エミッタ14を形成するカーボンナチューブ16の底部直径に對する

高さの比を表すアスペクト比は、3以上且つ1×10⁶以下で、望ましくは、3以上且つ1×10⁵以下に設定される。

【0045】カーボンナチューブ16は、図2(a)の図示のような基本的に放射線の6員数の道なりから構成される分子構造のグラファイトシート18を、図2(b)の図示のように円筒状に巻いた形に形成される。グラファイトシート18は、6員数の周期B方向(周期が0.426nm)に巻くと金属性を示す。グラファイトシート18はまた、6員数の周期A方向(周期が0.246nm)でも、(3,0)、(6,0)、(9,0)等、3×(1,0)の格子点を結ぶように巻くと炭素繊維の典型的な半導体性を示す。従って、カーボンナチューブ16における放射線の6員数の周期は、周期B方向の0.426nmまたは周期A方向の0.246nm×3=0.738nmの倍数となる。

【0046】なお、カーボンナチューブ16の端部は、図2(b)の図示のように閉鎖される場合と、閉鎖されずに円筒形のままで開放される場合とがある。カーボンナチューブ16の端部を閉鎖するグラファイトシート22には、放射線の6員数の道なりの中に放射線の5員数及びまたは7員数が存在した構造となる。例えば、図2(b)の図示の例では、部位24に放射線の6員数が存在している。これは、放射線の6員数だけでは、端部の閉鎖形状を形成することができないためである。

【0047】次に、この實施の形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法の2つの例について説明する。

【0048】製造方法の第1例においては、まず、直径6.5nm〜20nmのグラファイト電極を一方偏軸し、これらをアノード電極(収束部材)及びカソード電極(収束部材)として、真空処理室内に配設する。次に、真空処理室内を排気すると共に、He、Ar等の不活性ガスを真空処理室内に導入し、真空処理室内を20Torr〜500Torr、望ましくは約500Torrの不活性ガス雰囲気に設定する。

【0049】次に、直流電圧10V〜20Vをアノード電極とカソード電極との間に印加し、電流約100Aとなるようにアノード放電を発生させる。この際にして、アノード電極の放射線を昇降させる一方、カソード電極上に放射線を併出させてカーボンナチューブを形成する。この際、放射線の併出条件を、カーボンナチューブが基本的に放射線の6員数の道なりから構成され、6員数の周期が0.426nmまたは0.738nmの倍数となるように調整する。

【0050】この様に、ガス圧カソード放電を生じため電圧を調整することにより、カーボンナチューブは直径30nm以下とすることができ、また、プロセス条件等により、形成されるカーボンナチューブの形状もばらつくが、直径30nm以下のものが全体の70%以上を占めていれば、特性上特に問題は生じなかつ

た。

【0051】次に、カソード電極をエタノール中に浸漬し、超音波を印加することにより、カソード電極からカーボンナチューブを分離し、エタノール中に分散させる。次に、セラミックナノアルク或いは他の紙によりエタノールからカーボンナチューブを取り出し、乾燥させる。なお、カーボンナチューブを分離後、使用条件に適合するように精製及び分級処理してもよい。

【0052】次に、カーボンナチューブを造る、圧搾、埋込み等の方法で形成部材の特性基板12上に供給し、カーボンナチューブ層26を形成する(図1(a))。ここで、支持基板の材料としては、ポリマシムルグレベル、チタニウム、ポリトランフルオロエチレン、ポリカーボネート、非晶質ポリオレフィン、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂を用いることができる。

【0053】次に、レジストを塗布して、エミッタ14のレイアウトに従って、カーボンナチューブ層26をリソグラフィ技術でパターニングする。この際にして、複数のカーボンナチューブ16からなるエミッタ14を支持基板12上に形成する(図1(b))。

【0054】なお、上述の製造方法の第1例において、一方のグラファイト電極間に印加する電圧は直流ではなく交流とすることもできる。更に、カーボンナチューブをカソード電極(収束部材)から導き出す、カソード電極(収束部材)と共に電界放出型冷陰極装置に用いることもできる。

【0055】製造方法の第2例においては、まず、直径6.5nm〜20nmのグラファイト棒を真空処理室内に配設する。次に、支持基板12を直線真空処理室内に配置する。次に、真空処理室内を排気すると共に、He、Ar等の不活性ガスを真空処理室内に導入し、真空処理室内を20Torr〜500Torr、望ましくは約500Torrの不活性ガス雰囲気に設定する。

【0056】次に、グラファイト棒に通電し、抵抗自己加熱によりグラファイト棒を加熱する。この際にして、グラファイト棒の放射線を昇降させる一方、支持基板12上に放射線を併出させてカーボンナチューブ層26を形成する(図1(a))。この際、放射線の併出条件を、カーボンナチューブが基本的に放射線の6員数の道なりから構成され、6員数の周期が0.426nmまたは0.738nmの倍数となるように調整する。

【0057】この様に、ガス圧カソード放電を生じため電圧を調整することにより、カーボンナチューブは直径30nm以下とすることができ、また、プロセス条件等により、形成されるカーボンナチューブの形状もばらつくが、直径30nm以下のものが全体の70%以上を占めていれば、特性上特に問題は生じなかつ

た。

【0058】次に、レジストを塗布して、エミッタ14のレイアウトに従って、カーボンナチューブ層26を

リソグラフィ技術でパターンニングする。この際にして、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14を支持基板12上に形成する(図1(b))。

【0050】なお、真空処理室内で炭素を昇華させる手段としては、上述の製造方法の第1及び第2例で示したアーク放電、抵抗加熱の他、電子ビーム、レーザ光照射等を用いることができる。

【0060】図3(a)、(b)は本発明の別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図である。

【0061】図3(b)図示の如く、この実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置は、エミッタ14に電子を供給するためのカソード配層28が支持基板12上に配設されている点で、図1(b)図示の電界放出型冷陰極装置と異なる。カソード配層28は、Mo、Ta、W、Cr、Ni、Cu等の導電性材料から基本的に形成される。また、支持基板12は、ガラス、石英、合成樹脂等の絶縁性材料や、Si等の半導体材料から基本的に形成される。

【0062】図3(b)図示の電界放出型冷陰極装置は、図1(b)図示の電界放出型冷陰極装置と概ね同じ方法で製造することができる。但し、図1を参照して説明した製造方法の第1及び第2例に対して、次のような変更を加える。

【0063】まず、アノード電極(収束部)及びカソード電極(収束部材)を用いる第1例においては、カソード電極(収束部材)から分離されたカーボンナノチューブを支持基板12上に供給する前に、支持基板12上にパターンニングされたカソード配層28を形成する。そして、カーボンナノチューブを前述の如く支持基板12上に供給し、支持基板12及びカソード配層28上にカーボンナノチューブ層26を形成する(図3(a))。次に、エミッタ14のレゾナントに準って、カーボンナノチューブ層26をリソグラフィ技術でパターンニングし、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14をカソード配層28上に形成する(図3(b))。

【0064】また、カーボンナノチューブを直接支持基板12上に所定させる第2例においては、支持基板12を真空処理室内に入れる前に、支持基板12上にパターンニングされたカソード配層28を形成する。そして、カソード配層28の付いた支持基板12を真空処理室内に配置し、前述の如く操作を行い、支持基板12及びカソード配層28上に炭素を析出させ、カーボンナノチューブ層26を形成する(図3(a))。次に、エミッタ14のレゾナントに準って、カーボンナノチューブ層26をリソグラフィ技術でパターンニングし、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14をカソード配層28上に形成する(図3(b))。

【0065】図4(a)～(c)は本発明の更に別の実

施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図である。

【0066】図4(c)図示の如く、この実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置は、カーボンナノチューブ16内に、電子を放出することができる導電性炭層32が配設されている点で、図1(b)図示の電界放出型冷陰極装置と異なる。炭層32はMo、Ta、W、Cr、Ni、Si、LaB₆、AlN、GaN、グラファイト、ダイヤモンド等の導電性材料から基本的に形成される。

【0067】図4(c)図示の電界放出型冷陰極装置は、図1(b)図示の電界放出型冷陰極装置と概ね同じ方法で製造することができる。次のような変更を加える。

【0068】まず、前述の如く、支持基板12上にカーボンナノチューブ層26を形成する(図4(a))。次に、昇華した導電性材料を上から堆積させるか、完成した構造物全体を溶融した導電性材料中に浸漬させ、支持基板12上の全面に導電性材料層34を形成する。この際、カーボンナノチューブの主に先端部内にまで充填層32が形成されるようにする(図4(b))。ここで、理論上は、チューブに充填された導電性材料は、エネルギー的に最も安定なチューブの中心に形成されやすい。しかし、例えば、気体がチューブ内に存在する等の種々の条件により、チューブの途中で導電性材料の充填が止まってしまう場合もある。

【0069】次に、エミッタ14のレゾナントに準ってリソグラフィ技術でパターンニングを行い、支持基板12と直接接触する導電性材料層34の部分を除くように、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14を支持基板12上に形成する(図4(c))。なお、カーボンナノチューブ16は導電性材料層34により支持基板12上にしっかりと固定されるため、図1(b)図示の構造に比べて取扱いが容易で且つ信頼性の高い構造を提供することができる。

【0070】図5(a)～(c)は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図である。

【0071】図5(c)図示の如く、この実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置は、カーボンナノチューブ16内に、電子を放出することのできる導電性炭層32が配設されている点で、図3(b)図示の電界放出型冷陰極装置と異なる。炭層32は図4(a)～(c)を参照して述べた材料から基本的に形成される。なお、炭層32はカソード配層28と基本的に同じ材料から形成することもある。

【0072】図5(c)図示の電界放出型冷陰極装置は、図3(b)図示の電界放出型冷陰極装置と概ね同じ方法で製造することができる。次のような変更を加える。

【0073】まず、前述の如く、支持基板12及びカソード配層28上にカーボンナノチューブ層26を形成する(図5(a))。次に、昇華した導電性材料を上から堆積させるか、完成した構造物全体を溶融した導電性材料中に浸漬させ、支持基板12上の全面に導電性材料層34を形成する。この際、カーボンナノチューブの主に先端部内に充填層32が形成される(図5(b))。次に、エミッタ14のレゾナントに準って、リソグラフィ技術でパターンニングを行い、支持基板12と直接接触する導電性材料層34の部分を除くように、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14をカソード配層28上に形成する(図5(c))。

【0074】なお、図4(a)～(c)及び図5(a)～(c)図示の実施の形態において、支持基板12の表面と炭層32の導電性材料との相溶性が良好となるように、予め材料選定或いは支持基板12の表面を処理しておくことができる。また、充填層32を、カーボンナノチューブを支持基板12上に供給する前の段階時に形成してもよい。この場合、例えば、収束部材に付いた状態のカーボンナノチューブに対して、昇華した導電性材料を上から堆積させるか、或いは、収束部材に付いた状態のカーボンナノチューブを溶融した導電性材料中に浸漬させることにより、充填層32をカーボンナノチューブ内に形成することができる。

【0075】カソード配層28及び炭層32を有する図5(c)図示の構造は、図6(a)～(d)に示すような製造方法によっても形成することができる。図6(a)～(d)図示の製造方法は、アノード電極(収束部)及びカソード電極(収束部材)を用いる製造方法の第1例が応用したもので、次のように変更する。

【0076】まず、前述の如く、カソード電極(収束部材)42上に炭素を析出させてカーボンナノチューブ層26を形成する(図6(a))。次に、カソード電極(収束部材)42に付いた状態のままで、カーボンナノチューブ層26を、溶融状態の合成樹脂層44に押付け(図6(b))。ここで、合成樹脂層44の材料としては、ポリメチルメタクリレート、テフロイン、ポリオレフィン、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂を用いることができる。

【0077】合成樹脂層44を乾燥して支持基板12とした後、カーボンナノチューブ層26からカソード電極(収束部材)42を除去する。即ち、カーボンナノチューブ層26をカソード電極(収束部材)42から支持基板12上に転写する。

【0078】次に、昇華した導電性材料を上から堆積させてか、完成した構造物全体を溶融した導電性材料中に浸漬させ、カソード配層となる導電性材料層46を支持基板12上に形成する。この際、カーボンナノチュ

ーブの主に先端部内にまで充填層32が形成される(図6(c))。次に、レジスタを露光して、エミッタ14のレゾナントに準って、カーボンナノチューブ層26及び導電性材料層46をリソグラフィ技術でパターンニングする。この際にして、複数のカーボンナノチューブ16からなるエミッタ14をカソード配層28上に形成する(図6(d))。

【0079】上述の如く、図6(a)～(d)図示の製造方法によれば、充填層32とカソード配層28とは同じ材料から形成されることとなる。

【0080】図7(a)、(b)は、次々、本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を示す概略断面図である。これらの実施の形態は、カーボンナノチューブに代え、フラーレン17を用いてエミッタ14を形成したことを特徴とする。図7(a)、(b)は、次々図1(b)及び図3(b)図示の構造と対応する。【0081】フラーレンはカーボンナノチューブと同じく炭素の同素体で、基本的には同質のものである。特殊形状の環状のフラーレンがカーボンナノチューブとなる。フラーレンの基本型は、図2(c)図示の如く、炭素の6員環と5員環とで構成されたC₆₀であり、その直径は約0.7nmである。C₆₀は、正20面体の12個の5角面になっている頂点を全て頂角とすることによってできる切頂20面体(特異的に32面体)の頂点の全てにs p²軌道形成の炭素原子を置き、構造を有する。

【0082】C₆₀以外に、炭素数が60より多い球状フラーレン、例えばC₇₀、C₇₆、C₈₄、C₉₀、C₉₆、C₁₀₀、C₁₁₄、C₁₂₀、C₁₂₆、C₁₃₂、C₁₄₄、C₁₅₀等が実質的に無限に存在する。但し、高次フラーレンは、オイラーの公式、F+V=E+2 (F:多角形の数、V:頂点の数、E:多角形の辺の数)、及びp=s+12 (p:5員環の数、s:7員環の数)を満たし、且つ炭素原子として化学的に安定であることを条件として存在する。

【0083】また、フラーレンの内面は中空であるため、高次フラーレンの中に低次フラーレンが玉ねぎのように何層もつまったオニオン型のフラーレンが存在し、これらはスーパーフラーレンと呼ばれる。スーパーフラーレンにおけるスーパーフラーレンと呼ばれる。スーパーフラーレンでは、C₆₀の外にC₂₀が入り、更にその中にC₆₀が入ったフラーレンはC₈₀ @ C₆₀ @ C₂₀で表される。ここで記号@は、その前に記載された分子或いは原子が収まられたフラーレンであることを示す。

【0084】また、フラーレンは、その中空の内面に炭素を吸込むためフラーレンは、このような金属内包フラーレンの例は、La @ C₆₀、La @ C₇₀、La @ C₈₄、La @ C₉₀、Y₃ @ C₆₀、S₃ @ C₆₀等であり、更に、フラーレンの各部分にN、B、Si等の炭素以外の元素を組み込んだペンドラフラーレンも形成されている。

【0085】フラーレンは、グラファイトに対してレーザ照射、アーク放電、抵抗加熱等を実施することにより、

破壊を気化させ、気化破壊をヘリウムガス中を通じながら、希釈、反応及び積算させ、これを収集部材で収集することにより回収することができる。

【0080】図7 (a)。(b) 図示の電界放出型内筒極板装置は、夫々図1 (a)。(b) 及び図3 (a)。(b) を参照して述べた製造方法を応用して製造することができ。

【0087】即ち、前述の製造方法の第1例を応用する場合は、先ず、フラレーン17を予め別途調製及び収集し、これを焼酎、圧着、押込み等の方法で支持基板12上或いは支持基板12及びカーボン配線層28上に供給し、フラレーン層を形成する。また、前述の製造方法の第2例を応用する場合は、先ず、支持基板12或いはカーボン配線層28の付いた支持基板12を収集部材として使用し、この上にフラレーン層を形成する。次に、レジストを施布して、エミッタ14のレイアウトに従って、フラレーン層をリソグラフィ技術でパターンニングする。これにより、複数のフラレーン17からなるエミッタ14が支持基板14或いはカーボン配線層28上に形成することができ。

【0088】また、図4 (a) ～ (c) 及び図5 (a) ～ (c) 図示の如く、導電性材料層34を用いると、フラレーン17を支持基板14或いはカーボン配線層28上にしつかりと固定することができる。また、図6 (a) ～ (d) 図示の製造方法を応用すれば、フラレーン17を収集部材から支持基板14上に転写することができる。

【0089】図8 (a) ～ (c) は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図である。

【0090】図8 (c) 図示の如く、この実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置は、図3 (b) 図示の構成に加えて、支持基板12上に、絶縁層52を介して配設された、W等の導電性材料からなる引出し電極即ちゲート電極54を有する。ゲート電極54は、カーボンナノチューブ16からなるエミッタ14に斜して間隔をおいて対向する。

【0091】図8 (c) 図示の電界放出型冷陰極装置は次のような方法により製造することができる。

【0092】先ず、支持基板12上にパターンニングされたカーボン配線層28を形成する。前述の如く、カーボン配線層28は、Mo、Ta、W、Cr、Ni、Cu等の導電性材料から基本的に形成される。また、支持基板12は、ガラス、石英、合成樹脂等の絶縁材料や、S1等の半導体材料から基本的に形成される。

【0093】次に、支持基板12及びカーボン配線層28上にSiO₂、SiN等からなる絶縁層52を形成し、更にその上にW等の導電性材料からなるゲート電極層56を形成する(図8 (a))。絶縁層52は、電子ビーム蒸着、スパッタリング法、或いはCVD法により

形成することができる。

【0094】次に、リソグラフィ技術で絶縁層52及びゲート電極層56をパターンニングし、ゲート電極54及びゲート配線を形成する。この際、ゲート電極54で包囲された凹部58内にカーボン配線層28が露出した状態とする(図8 (b))。

【0095】次に、被処理体の主面上全体に、即ち凹部58内だけでなく凹部58外にもカーボンナノチューブ層を形成する。カーボンナノチューブ層は、予め調製したカーボンナノチューブを焼酎、印刷等により被処理体上に付着することでもできるし、被処理体を真空処理室内に配置し、その上にカーボンナノチューブを直接析出させることもできる。次に、リソグラフィ技術でカーボンナノチューブ層をパターンニングし、カーボン配線層28上のみにカーボンナノチューブ16を残してエミッタ14を形成する(図8 (c))。

【0096】なお、本実施の形態において、カーボンナノチューブに代え、フラレーン17を用いることができる。この場合、図8 (d) 図示の如く、エミッタ14がフラレーン17からなる点を除いて、その構造及び製造方法の概要は図8 (a) ～ (c) を参照して説明したものと同等となる。

【0097】図9 (a) ～ (c) は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図である。

【0098】図9 (c) 図示の如く、この実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置も、図8 (c) 図示の電界放出型冷陰極装置と同様に、支持基板12上に、絶縁層62を介して配設された、W等の導電性材料からなる引出し電極即ちゲート電極54を有する。しかし、本装置は、エミッタ14を形成するカーボンナノチューブ16が部分的に絶縁層62に埋め込まれ、しつかりと固定されている点で、図8 (c) 図示のそれと相違する。

【0099】図9 (c) 図示の電界放出型冷陰極装置は次のような方法により製造することができる。

【0100】先ず、支持基板12上にパターンニングされたカーボン配線層28を形成する。次に、支持基板12及びカーボン配線層28上にカーボンナノチューブ層を形成する。カーボンナノチューブ層は、予め調製したカーボンナノチューブを焼酎、印刷等により被処理体上に付着することでもできるし、被処理体を真空処理室内に配置し、その上にカーボンナノチューブを直接析出させることもできる。次に、リソグラフィ技術でカーボンナノチューブ層をパターンニングし、カーボン配線層28上のみにカーボンナノチューブ16を残してエミッタ14を形成する(図9 (a))。

【0101】次に、被処理体の主面上全体に、SiO₂、SiN等からなる絶縁層62を、エミッタ14の先端が露出する程度の厚さに形成する。絶縁層62は、電子ビーム蒸着、スパッタリング法、或いはCVD法により

より形成することができる。絶縁層62の厚さは、成膜時に制御することもできるし、成膜後に面からエッチバックして調節することもできる。例えば絶縁層62がSiO₂ からの場合、このエッチングにはパンプアップ処理を用いることができる。

【0102】次に、被処理体の主面上全体にレジスト層64を形成すると共に、ゲート電極54を形成する部分に於いて、絶縁層62が露出するようレジスト層64をパターンニングする(図9 (b))。次に、被処理体の主面上全体にW等の導電性材料からなるゲート電極層の不用部分を共にリフトオフにより除去することにより、絶縁層62上に所定のパターンのゲート電極54及びゲート配線を露出することができる(図9 (c))。

【0103】なお、図9 (b) 図示の工程において、絶縁層62をエミッタ14の高さよりも厚く形成し、エミッタ14に対向する部分に凹部66を形成してエミッタの先端を露出させることができる。これにより得られる構造は、図9 (d) 図示のようなものとなる。ゲート電極54はエミッタ14の先端よりも上に位置し、これは引出し電極として好ましい配置となる。

【0104】また、本実施の形態において、カーボンナノチューブに代え、フラレーン17を用いることができる。この場合、エミッタ14がフラレーン17からなる点を除いて、その構造及び製造方法の概要は図9 (a) ～ (d) を参照して説明したものと同等となる。

【0105】図10 (a) は本発明の更に別の実施の形態に係る真空マイクロ装置の一例である平面型画像表示装置を示す断面図である。

【0106】図10 (a) 図示の表示装置は、図8 (c) 図示の電界放出型冷陰極装置を利用して形成される。図10 (a) 図示の如く、ゲート電極54を構成する複数のゲートライオンが紙面に平行な方向に配列され、カーボン配線層28を構成する複数のカーボンライオンが紙面に垂直な方向に配列される。各画素に対応して、複数のエミッタ14からなるエミッタ群がカーボンライオン上に配設される。

【0107】ガラス製の支持基板12と対向するようにガラス製の対向基板72が配設され、両基板12、72間に真空放電空間73が形成される。両基板12、72間の間隔は、周辺のフレーム及びビームパイプ74により維持される。支持基板12と対向する対向基板72の面上には、透明な共通電極即ちアノード電極76と、蛍光体層78とが配設される。

【0108】この平面型画像表示装置においては、ゲートライオンとカーボンライオンとを介して各画素におけるゲート電極54とエミッタ14との間の電圧を任意に設定することにより、画素の点灯及び点滅を選択することができる。即ち、画素の選択は、いわゆるマトリクス駆動により、例えば、ゲートライオンを順繰りに選択して所

定の電圧を付与するのに同期して、カーボンライオンを選択信号である所定の電圧を付与することにより行なうことができる。

【0109】ある1つのゲートライオンとある1つのカーボンライオンとが選択され、夫々所定の電圧が付与された時、そのゲートライオンとカーボンライオンとの交点にあるエミッタ群のみが動作する。エミッタ群より放出された電子は、アノード電極76に印刷された電圧により引き入れ、選択されたエミッタ群に対応した位置の蛍光体層78に達して光を発生させる。

【0110】なお、図10 (b) 図示の如く、ゲート電極54を用いて表示装置を構成することができる。図10 (b) 図示の表示装置は、図3 (b) 図示の電界放出型冷陰極装置を利用して形成される。

【0111】この平面型画像表示装置においては、ゲートライオンに代え、対向基板72上の透明なアノード電極82を構成する複数のアノードライオンが紙面に平行な方向に配列される。従って、アノードライオンとカーボンライオンとを介して各画素におけるアノード電極82とエミッタ14との間の電圧を任意に設定することになる。画素の点灯及び点滅を選択することができる。ある1つのアノードライオンとある1つのカーボンライオンとが選択され、夫々所定の電圧が付与された時、そのアノードライオンとカーボンライオンとの交点にあるエミッタ群のみが動作する。

【0112】なお、図10 (a)。(b) 図示の表示装置は、夫々図8 (c) 及び図9 (a) 図示の電界放出型冷陰極装置を利用して形成されるが、他の実施の形態、例えばフラレーン17からなるエミッタ14を有する電界放出型冷陰極装置を利用した場合でも、同様に表示装置を形成することができる。また、これらの電界放出型冷陰極装置を利用して、電力変換装置例えばパワーエレクトロニクス装置のような、表示装置以外の真空マイクロ装置を形成することもできる。

【0113】図11 (a)。(b) は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を示す概略断面図とその先端部を示す拡大概略図である。

【0114】この実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置は、支持基板112と、カーボン配線層114を介して支持基板112に配設された電圧を放出するためのエミッタ115を有する。各エミッタ115は、導電性材料層116の一部からなる導電性凸部118と、導電性凸部118の先端部とを部分的に被覆した被覆のカーボンナノチューブ122とを有する。エミッタ115は、電界放出型冷陰極装置の用途に応じて、複数(図では1つのみを示す) 若しくは単数で支持基板112上に配設される。

【0115】支持基板112はパイレックスガラス等の絶縁性材料からなる。カーボン配線層114はITO層等の導電性材料から基本的に形成される。導電性材料層

116及び導電性凸部118は、Mo、Ta、W、C、Fe、Si、Ni、LaB₆、AlN、Ga₂N、グラファイト、ダイヤモンド等の導電性材料から基本的に形成される。導電性材料層116を用いてカーボン配線を形成する場合は、カーボン配線層114は省略され、支持基板112と正直接導電性材料層116が形成されることとなる。

[0116] カーボンナノチューブ122は、図2(a)、(b)を参照して説明したように、基本的に炭素の6角形の通ナノチューブから構成される。カーボンナノチューブ122は長さが3nm~10μmで、それらの70%以上は30nm以下の直径を有する。カーボンナノチューブ122は導電性凸部118と電気的な接触がとれるように支持されていばよく、必ずしも部分的に埋設されている必要はない。なお、図示の例では導電性凸部118上にカーボンナノチューブ122が複数配設されているが、カーボンナノチューブ122は単数としてもよい。

[0117] カーボンナノチューブ122は通常内部が中空の円筒状に形成される。しかし、必要であれば、カーボンナノチューブ122の内、特にチューブの先端部内に、図示の如く、導電性充填層124を配設することができる。充填層124は、Mo、Ta、W、C、Fe、Si、Ni、LaB₆、AlN、Ga₂N、グラファイト、ダイヤモンド等の電子を放出することのできる導電性材料から基本的に形成される。充填層124は、導電性材料層118及び導電性凸部118と同一材料から形成すること同様の材料から形成することもできる。

[0118] 上記以外のカーボンナノチューブ122の構造上の特徴及び製造方法は、前述のカーボンナノチューブ116と同様である。

[0119] 図13(a)~(f)は図11(a)図示の電界放出型冷陰極装置の製造方法を工程順に示す図である。

[0120] 先ず、例えば単結晶からなる基板の片面に底面を定めた凹部を形成する。このような凹部を形成する方法として、次のようなSi単結晶基板の局方性エッチングを利用する方法を用いることができる。

[0121] 先ず、モールド基板となるp型で(100)結晶面方位のSi単結晶基板131上に厚さ0.1μmのSiO₂熱酸化層132をドライ酸化法により形成する。次に、熱酸化層132上にレジストをスピンコート法により塗布し、レジスト層133を形成する(図13(a))。

[0122] 次に、マスクを用いて、フトリソ法に配置された露光装置の開孔部134、例えば1μm角の正方形開口部、が得られるように露光。現像等の処理を施し、レジスト層133のパターニングを行う。そして、レジスト層133をペラスクとして、NH₄F・HF混合液により、SiO₂層のエッチングを行なう(図

13(b))。

[0123] レジスト層133の除去後、30wt%のKOH水溶液を用いて局方性エッチングを行い、露さ0.71μmの凹部135をSi単結晶基板131上に形成する。次に、NH₄F・HF混合溶液を用いて、SiO₂熱酸化層を除去する。KOH水溶液によりエッチングされることにより、凹部135は(111)面からなる4斜面により規定される逆ピラミッドの形状となる。

[0124] なお、ここで、凹部135が形成されたSi単結晶基板131をウェット酸化法により熱酸化し、凹部135を含む全面にSiO₂熱酸化絶縁層を形成してもよい。SiO₂熱酸化絶縁層を形成することにより、凹部135を保護して形成される導電性凸部の先端部をより尖鋭にすることができる。

[0125] 次に、凹部135の底部にカーボンナノチューブ136を配置する(図13(c))。ここでは、例えば、前述の如く、フロード電極(炭素膜)及びカーボン電極(炭素膜材)を用いる方法により折出させたカーボンナノチューブを、エッチング中に浸漬して超音波を印加することにより、カーボン電極から分離して共にエッチング中に分散させる。次に、このエッチングの過程後を凹部135の外へ洗い込んだ後、乾燥させれば、凹部135の底部にカーボンナノチューブ136を配置することができる。凹部135の外にカーボンナノチューブが付着しても、通常意定でないが、支障のある場合には、パターニング後、乾燥処理で除去する。

[0126] 凹部135の底部にカーボンナノチューブ136を配置する別の方法として、基板131の近傍にグラファイト電極を設け、凹部135の底部にカーボンナノチューブを折出させることも可能である。この場合、カーボンナノチューブは、凹部の上側よりも底部に折出しやすいので都合がよい。

[0127] なお、以下の図13(d)~(f)においては、図を分かりやすくするため、カーボンナノチューブ136の図示を省略してある。

[0128] 次に、凹部135内を埋めるように、Si単結晶基板131上にW等の導電性材料からなる導電性材料層137を堆積する。導電性材料層137は、凹部135が埋められると共に、凹部135以外の部分も一様な厚さ、例えば2μmとなるように形成する。

[0129] この導電性材料層137の形成に際して、複数のカーボンナノチューブが配設された底部には導電性材料層137が完全に埋め込まれない。従って、基板131から分離した状態で、導電性凸部の先端にカーボンナノチューブの一部突出した状態が得られる。

[0130] 更に、導電性材料層137上に、ITO層、Ta等の導電性材料層138を同じくスパッタリング法により、例えば厚さ1μmとなるように形成する(図13(d))。なお、この導電性材料層138は導電性材料層137の材質によっては省くことができ、そ

の場合には導電性材料層137がカーボン電極層を兼ねることとなる。

[0131] 一方、支持基板となる、背面に厚さ0.4μmのAl1層142をコートしたバインダスガラス基板(厚さ1mm)141を用意する。そして、図13(e)に示すように、ガラス基板141とSi単結晶基板131とを導電性材料層137、138を介するように接合する。この接合には、例えば、静電接合法を適用することができる。静電接合は、冷陰極装置の軽量化や密封性に寄与する。

[0132] 次に、ガラス基板141背面のAl1層142を、HNO₃・CH₃COOH・HFの混合液で除去する。また、エチレンジアミン・ピロカコール・ピラジンからなる水溶液(エチレンジアミン：ピロカコール：ピラジン：水=7:5:cc:12.8:3mg:10cc)でSi単結晶基板131をエッチング除去する。このようにして、図13(f)に示すように、カーボンナノチューブ136(図示せず)及び導電性凸部143を露出させる。

[0133] もし、カーボンナノチューブ136内に充填層124(図11(b)参照)を配設する場合は、導電性凸部143を露出した後、上方に導電性材料をカーボンナノチューブ136の上から堆積させるか、完成した構造物全体を形成した導電性材料中に浸漬させることにより形成することができる。代りに、カーボンナノチューブ136を凹部135内に配置する前の型製時に、丹着した導電性材料をカーボンナノチューブ136の上から堆積させる、カーボンナノチューブ136を所定した導電性材料中に浸漬させることにより形成することもできる。

[0134] 図13(a)~(f)図示の製造方法により製造された図11(a)図示の電界放出型冷陰極装置においては、エミッタ115の導電性凸部118(図13では符号143で指示)は、凹部135を模型として形成されるため、その形状を引継いだピラミッド形状となる。導電性凸部118の先端部には、複数のカーボンナノチューブ122(図13(a)~(f)では符号136で指示)が、部分的に導電性凸部118に埋設された状態で支持される。

[0135] なお、カーボンナノチューブ122を導電性凸部118の先端部から大きく突出させたい場合は、凹部135内にカーボンナノチューブを配置後、凹部135の表面にSiO₂層をスパッタリング法で堆積する。次に、導電層で覆われし、モールド基板除去後、SiO₂層のみをNH₄F・HF混合溶液により除去する。これにより、除去されたSiO₂層の分だけ、導電性凸部118からのカーボンナノチューブ122の突出長さは大きくなる。

[0136] 図12は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を示す断断面図である。

[0137] 図12図示の実施の形態が図11(a)図示の実施の形態と異なる点は、導電性材料116上に、絶縁層126を介して、W等の導電性材料からなるグレート電極128が配設されることにある。グレート電極128は、エミッタ115、即ち導電性凸部118及びカーボンナノチューブ122に対して間隔を置いて対向する。

[0138] 図14(a)~(h)は図12図示の電界放出型冷陰極装置の製造方法を工程順に示す図である。

[0139] 先ず、図13(a)、(b)、(c)を参照して述べたように、モールド基板となるp型で(100)結晶面方位のSi単結晶基板131に、(111)面からなる4斜面により規定される逆ピラミッドの形状の凹部135を形成する。次に、凹部135が形成されたSi単結晶基板131をウェット酸化法により熱酸化し、凹部135を含む全面にSiO₂熱酸化絶縁層151を形成する。この時、絶縁層151は、基板131の(111)面、即ち、凹部135の側面において厚さ約30nm程度となるようにする。Si単結晶の(100)面における熱酸化層の厚さは(111)面における厚さ±10%以内で一致する。従って、(100)面での熱酸化絶縁層の厚さから(111)面での厚さを見積もることができる。

[0140] 絶縁層151形成後、前述のような方法で、凹部135の底部にカーボンナノチューブ136を配置する(図14(a))。なお、以下の図14(b)~(h)においては、図を分かりやすくするため、カーボンナノチューブ136の図示を省略してある。

[0141] 次に、図13(d)の工程と同様に、凹部135内を埋めるように、Si単結晶基板131上にW等の導電性材料からなる導電性材料層137を堆積する。更に、導電性材料層137上に、ITO層等の導電性材料層138を同じくスパッタリング法により形成する(図14(b))。

[0142] 次に、図13(e)の工程と同様に、背面に厚さ0.4μmのAl1層142をコートしたバインダスガラス基板(厚さ1mm)141を、導電性材料層137、138を介するようにSi単結晶基板131に接合する(図14(c))。

[0143] 次に、図13(f)の工程と同様に、ガラス基板141背面のAl1層142とSi単結晶基板131とをエッチングで除去する。このようにして、ピラミッド形状の導電性凸部152を露出SiO₂熱酸化絶縁層151を露出させる。

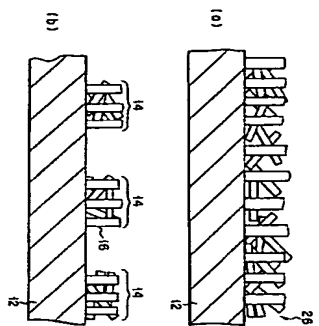
[0144] 次に、グレート電極となる導電性材料からなる導電性材料層153を、厚さ約0.5μmとなるように、スパッタリング法により絶縁層151上に形成する。その後、フトリソ法により絶縁層153をパターニング法により約0.9μm程度、即ち面からピラミッドの先端が隠れる程度の厚さに露布する(図14

(e) ）。
 【0145】更に、酸層プロセスによるドライエッチングを行い、ピラミッド先端部が、7 μmほど現れるように、レジスト層154をエッチング除去する（図14（1））。その後、反応性イオンエッチングにより、ピラミッド先端部の導電性材料層153をエッチングし、開口部155を形成する（図14（g））。
 【0146】レジスト層154を除去した後、NH₄F・HF混合溶液を用いて、絶縁層151を選択的に除去する。この間に、図14（h）に示すように、ゲート電極となる導電性材料層153の開口部155内で、カーボンナノチューブ136（図示せず）及び導電性凸部152を露出させる。
 【0147】図14（a）～（h）図示の製造方法により製造された図12図示の電界放出型冷陰極装置においては、エミッタ115の導電性凸部118（図14（a）～（h）では符号152で指示）は、SiO₂熱酸化絶縁層151の形成により形成された凹部135を模型として形成されるため、その形状を引継いだ、先端部が尖鋭なピラミッド形状となる。導電性凸部118の先端部には、複数のカーボンナノチューブ122（図14では符号136で指示）が、部分的に導電性凸部118に埋め込まれた状態で支持される。また、エミッタ115、即ち導電性凸部118及びカーボンナノチューブ122の問題には、ゲート電極128が間隔をおいてこれらと対向するようになる。
 【0148】図15は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置の先端部を示す拡大概略図である。この実施の形態は、カーボンナノチューブに代え、フラーレン123を導電性凸部118上に配設したことを特徴とする。フラーレン123の構造上の特徴及び置換方法とは、前述のフラーレン17と同様である。
 【0149】図15図示の構造は図11（a）及び図12図示の電界放出型冷陰極装置のいずれにも適用することができる。また、これら適用例の製造方法は、図13（a）～（1）及び図14（a）～（h）図示の製造方法を實質的にそのまま利用することができる。即ち、図13（c）及び図14（a）図示の、凹部135の底部にカーボンナノチューブを配置する工程において、カーボンナノチューブに代えてフラーレン123を配置するという変更を伴うだけである。
 【0150】図16は本発明の更に別の実施の形態に係る真空マイクロ装置の一例である平板型面像表示装置を示す断面図である。
 【0151】図16図示の表示装置は、図12図示の電界放出型冷陰極装置を利用して形成される。図16図示の如く、ゲート電極128を構成する複数のゲートライントが紙面に広範な方向に配列され、カンロード電極116を構成する複数のカンロードライントが紙面に平行な方向に配列される。各電極に反対して、複数のエミッタ11

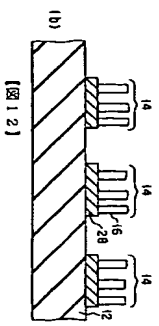
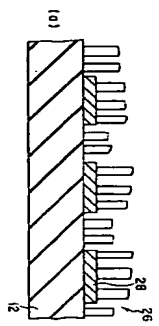
5からなるエミッタ群がカーボンライント上に配設される。
 【0152】ガラス製の支持基板112と対向するようにガラス製の対向基板117が配設され、両基板112、117間に真空放電空間173が形成される。両基板112、117間の間隔は、周辺のフレーム及びスベークサ174により維持される。支持基板112と対向する対向基板172の面上には、透明な共通電極即ちアノード電極176と、蛍光体層178とが配設される。
 【0153】この平板型面像表示装置において、ゲートライントとカンロードライントを介して各電極におけるゲート電極128とエミッタ115との間の電圧を任意に設定することにより、両電極の点灯及び点滅を選択することができ、即ち、両電極の選択は、いわゆるマルチスキャン動作により、例えば、ゲートライントを選択して所定の電位を付与するのとは、同様に、カンロードライントを選択して所定の電位を付与することにより行うことができる。
 【0154】ある1つのゲートライントとある1つのカンロードライントが選択され、夫々所定の電位が与えられた時、そのゲートライントとカンロードライントの交点にあるエミッタ群のみが動作する。エミッタ群より放出された電子は、アノード電極176に印加された電圧により引かれ、選択されたエミッタ群に対応した位置の蛍光体層178に達してこれを発光させる。
 【0155】なお、図16図示の表示装置は、図12図示の電界放出型冷陰極装置を利用して形成されるが、他の実施の形態、例えばフラーレン123からなるエミッタ115を有する電界放出型冷陰極装置を利用した場合でも、同様に表示装置を形成することができる。また、これらの電界放出型冷陰極装置を利用して、電圧変換装置例えばパワーソースエッチング装置のような、表示装置以外の真空マイクロ装置を形成することもできる。
 【0156】以上、本発明を概付の図面に示す実施の形態を参照して述べたが、本発明は、その思想範囲において、図示の実施の形態以外の種々態様で実施することが可能である。
 【0157】
 【発明の効果】本発明によれば、カーボンナノチューブ或いはフラーレンを用いてエミッタを形成するため、電界放出特性が均一で且つ低電圧駆動が可能で電界放出効率も高い電界放出型冷陰極装置及びその製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、高抵抗化が容易で、生産性に富み、且つ同一形状の尖鋭なエミッタを多数形成可能な電界放出型冷陰極装置及びその製造方法を提供することができる。特に、カーボンナノチューブを用いた場合は、エミッタのアスペクト比を高くすることができ、
 【図面の簡単な説明】
 【図1】（a）、（b）は本発明の実施の形態に係る電

界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。
 【図2】（a）～（c）はカーボンナノチューブ及びフラーレンの詳細を示す図。
 【図3】（a）、（b）は本発明の別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。
 【図4】（a）～（c）は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。
 【図5】（a）～（c）は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。
 【図6】（a）～（d）は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。
 【図7】（a）、（b）は、夫々、本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を示す概略断面図。
 【図8】（a）～（c）は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。
 【図9】（a）～（c）は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。
 【図10】（a）、（b）は、夫々、本発明の更に別の実施の形態に係る真空マイクロ装置の一例である平板型面像表示装置を示す断面図。
 【図11】（a）、（b）は本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を示す概略断面図とその先端部を示す拡大概略図。
 【図12】本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置を示す概略断面図。
 【図13】（a）～（1）は図11（a）図示の電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。
 【図14】（a）～（h）は図12図示の電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。
 【図15】本発明の更に別の実施の形態に係る電界放出型冷陰極装置の先端部を示す拡大概略図。
 【図16】本発明の更に別の実施の形態に係る真空マイクロ装置の一例である平板型面像表示装置を示す断面図。
 【図17】（a）～（c）は従来の電界放出型冷陰極装置を製造工程順に示す概略断面図。
 【符号の説明】
 12…支持基板
 14…エミッタ
 16…カーボンナノチューブ
 17…フラーレン
 18…グラフトイソト
 22…グラフトイソト
 26…カーボンナノチューブ層
 28…カンロード電極層
 32…対向基板
 34…導電性材料層
 42…カンロード電極（収束部材）
 44…合成樹脂層
 46…導電性材料層
 52…絶縁層
 54…ゲート電極
 62…絶縁層
 72…対向基板
 73…真空放電空間
 74…スベークサ
 76…アノード電極
 78…蛍光体層
 82…アノード電極
 112…支持基板
 114…カンロード電極層
 115…エミッタ
 116…導電性材料層
 118…導電性凸部
 122…カーボンナノチューブ
 123…フラーレン
 124…充填層
 126…絶縁層
 128…ゲート電極
 131…Si単結晶基板（モールド基板）
 135…凹部
 136…カーボンナノチューブ
 137、138…導電性材料層
 141…ガラス基板
 151…酸化絶縁膜
 153…導電性材料層
 154…レジスト層
 155…開口部
 172…対向基板
 173…真空放電空間
 174…スベークサ
 176…アノード電極
 178…蛍光体層

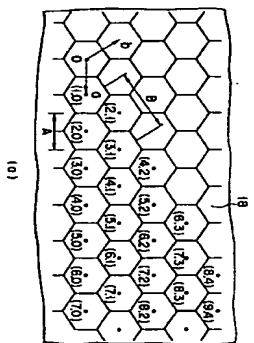
【図 1】



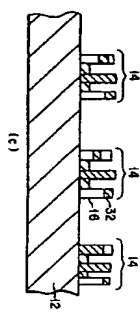
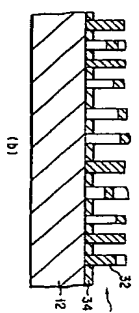
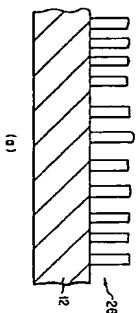
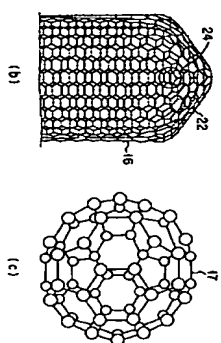
【図 3】



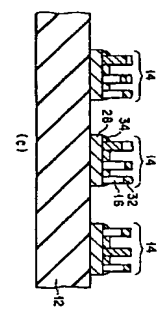
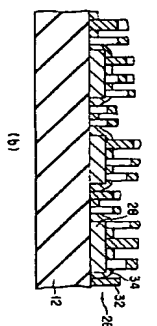
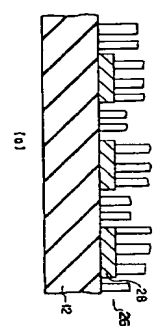
【図 2】



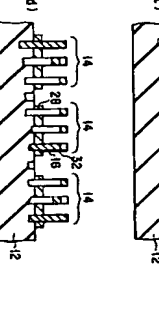
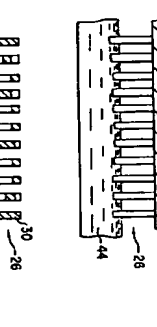
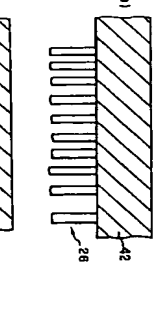
【図 4】



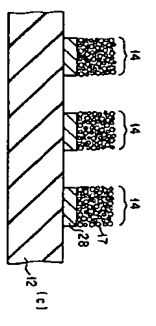
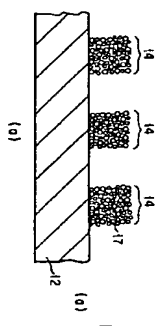
【図 5】



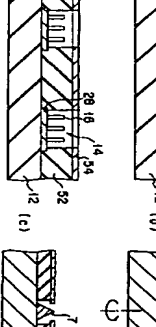
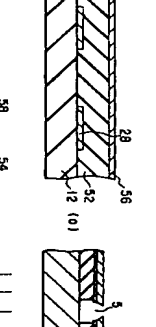
【図 6】



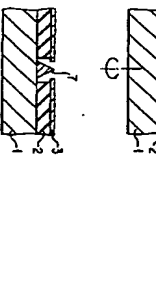
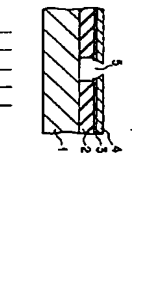
【図 7】



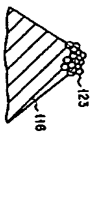
【図 8】



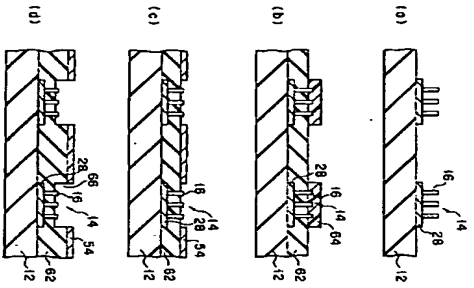
【図 9】



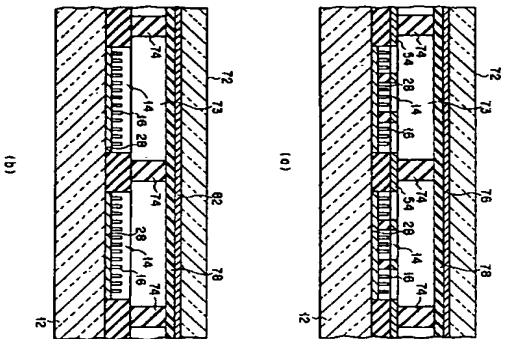
【図 10】



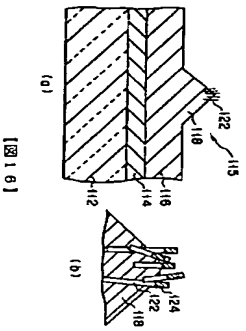
【図 9】



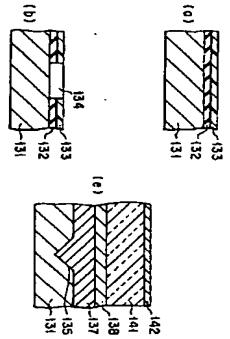
【図 10】



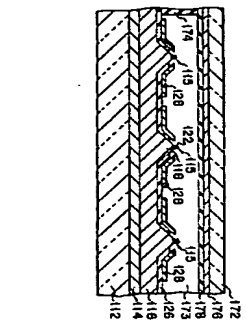
【図 11】



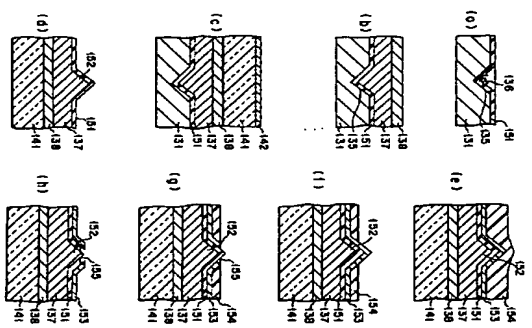
【図 13】



【図 16】



【図 14】



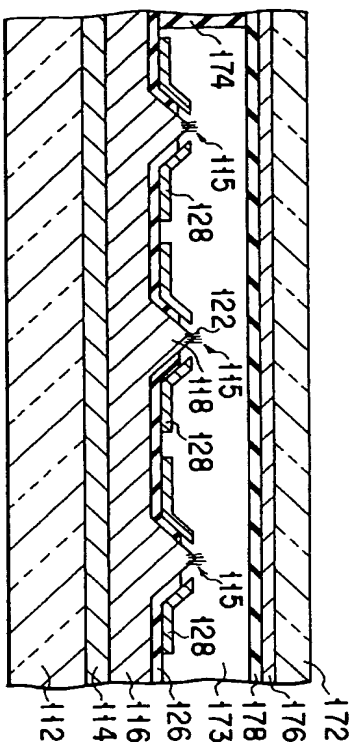


United States Patent [19] **Patent Number:** 6,097,138
Nakamoto [45] **Date of Patent:** Aug. 1, 2000

OTHER PUBLICATIONS

- [54] FIELD EMISSION COLD-CATHODE DEVICE
- [75] Inventor: Masayuki Nakamoto, Chigasaki, Japan
- [73] Assignee: Kabushiki Kaisha Toshiba, Kawasaki, Japan
- [21] Appl. No.: 08/933,039
- [22] Filed: Sep. 18, 1997
- [30] Foreign Application Priority Data
- Sep. 18, 1996 [JP] Japan H-246436
- Sep. 18, 1996 [JP] Japan H-246440
- [51] Int. Cl.⁷ H01J 1/30
- [52] U.S. Cl. 313/309; 313/311; 313/497; 313/336; 313/351
- [58] Field of Search 313/495, 496, 313/497, 309, 336, 351, 346 R
- [56] References Cited
- U.S. PATENT DOCUMENTS
- 5,747,926 5/1998 Nakamoto et al. 313/336 X
- 5,773,921 6/1998 Keenman et al. 313/509
- 5,786,656 7/1998 Hasegawa et al. 313/336 X
- 5,818,153 10/1998 Allen 313/336 X
- 5,831,378 11/1998 Rolison et al. 313/336
- 5,973,444 10/1999 Xu et al. 313/309
- C.A. Spindt, et al., "Physical Properties of Thin-Film Field Emission Cathodes with Molybdenum Cores", *Journal of Applied Physics*, vol. 47, No. 12, Dec. 1976, pp. 5248-5263.
- Sumio Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature*, vol. 354, Nov. 7, 1991, pp. 56-58.
- T.W. Ebbesen, et al., "Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes", *Nature*, vol. 358, Jul. 16, 1992, pp. 220-222.
- Primary Examiner*—Ashok Patel
Attorney, Agent, or Firm—Obton, Spivak, McClelland, Maier & Neusadi, P.C.
- [57] **ABSTRACT**
- A field emission cold-cathode device includes a support member and a plurality of emitters formed on said support member to emit electrons. Each emitter is made up of a plurality of carbon nanotubes basically constituted by an array of 6-membered rings of carbon. 70% or more of all of the carbon nanotubes have diameters of 30 nm or less. An aspect ratio representing the ratio of the height to the bottom diameter of the carbon nanotube forming the emitter is set at from 3 to 1×10⁴. The period of the 6-membered rings of carbon in the carbon nanotube is a multiple of 0.426 nm or 0.738 nm.

21 Claims, 13 Drawing Sheets



U.S. Patent Aug. 1, 2000 Sheet 1 of 13 6,097,138

FIG. 1A

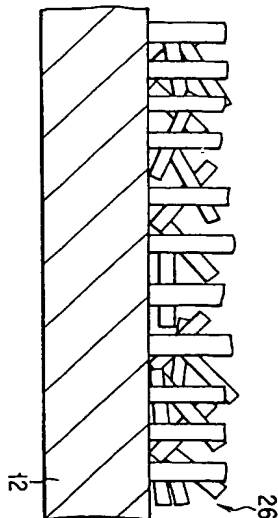


FIG. 1B

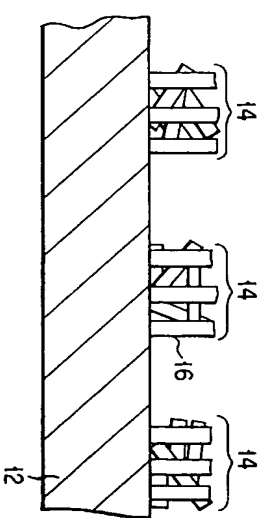


FIG. 3A

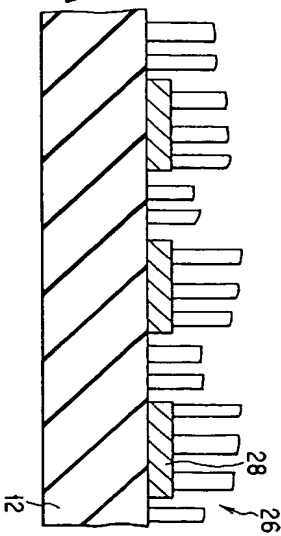
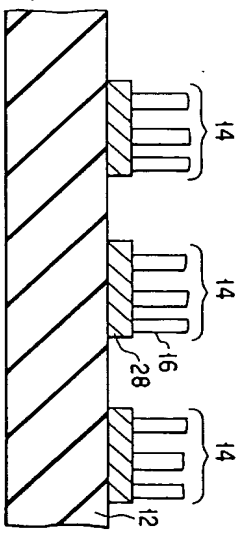


FIG. 3B



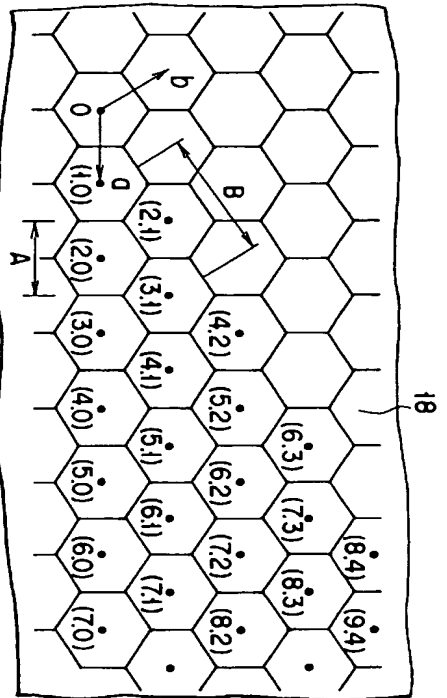


FIG. 2A

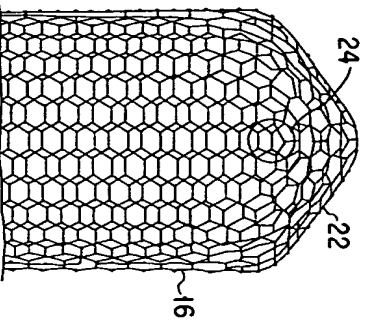


FIG. 2B

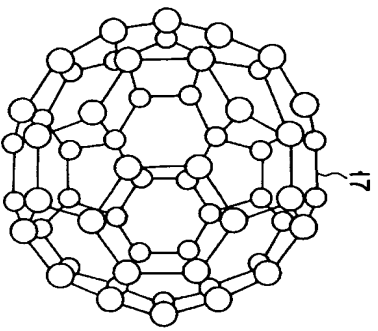


FIG. 2C

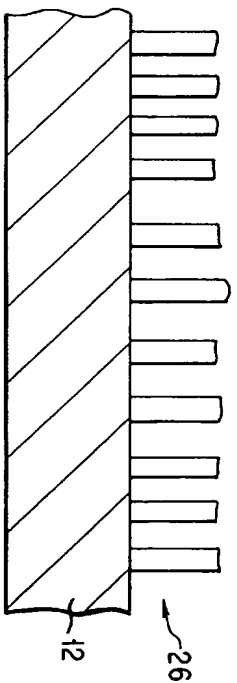


FIG. 4A

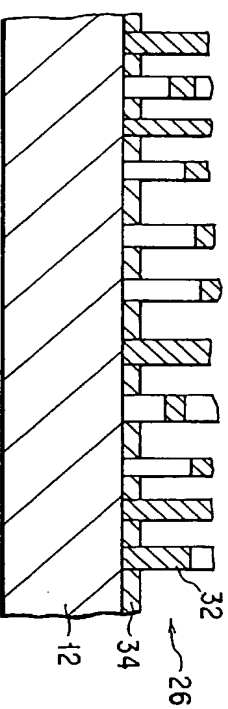


FIG. 4B

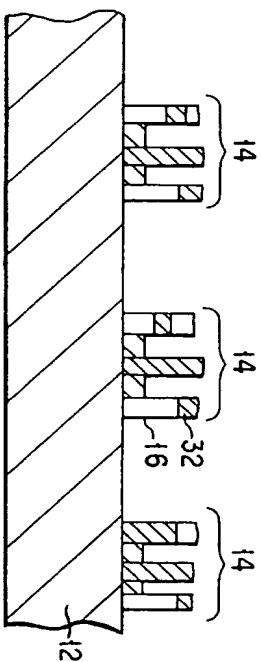


FIG. 4C

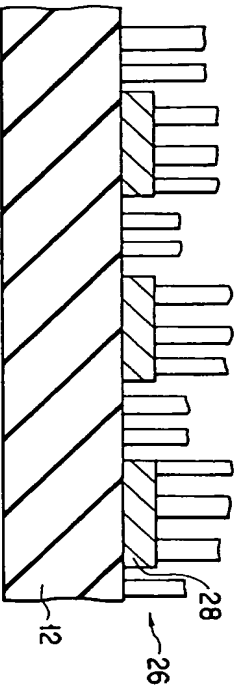


FIG. 5A

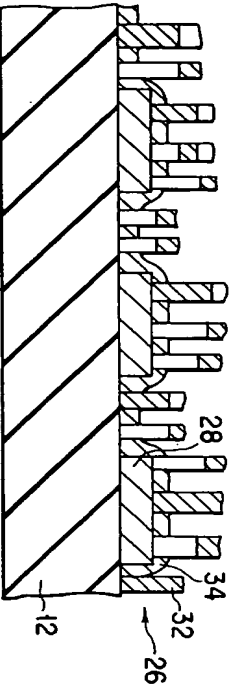


FIG. 5B

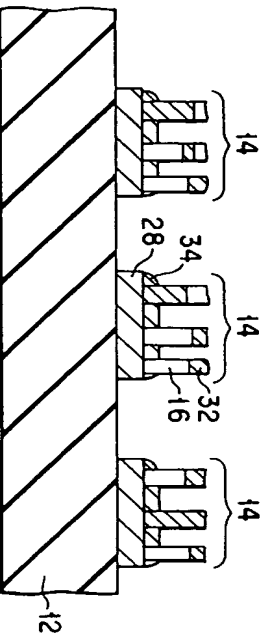


FIG. 5C

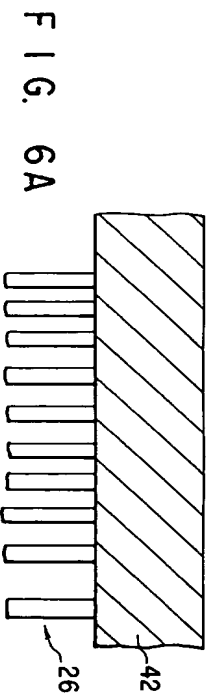


FIG. 6A

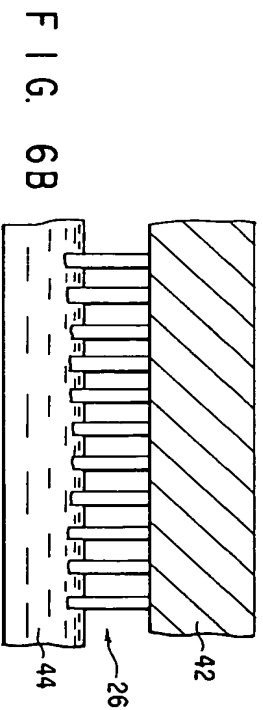


FIG. 6B

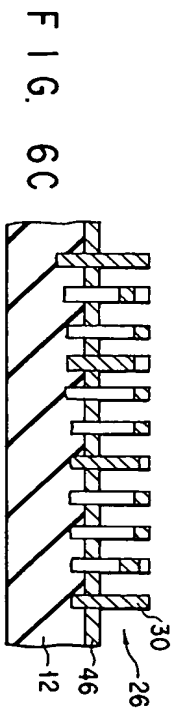


FIG. 6C

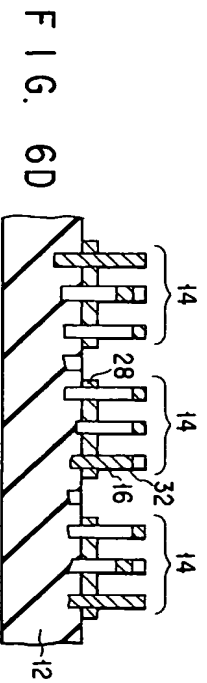


FIG. 6D

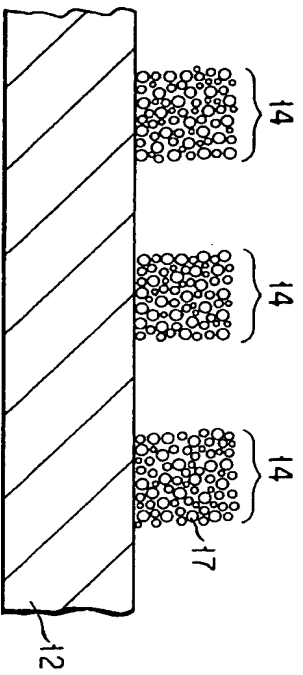


FIG. 7A

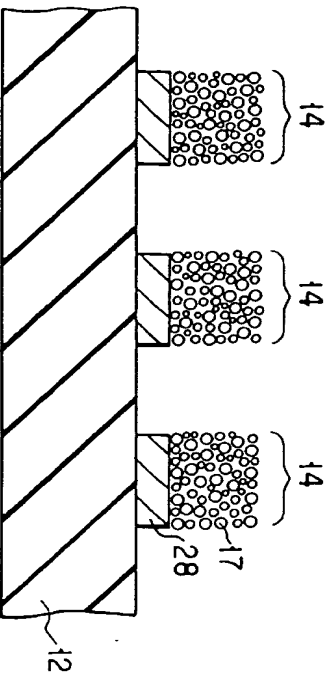


FIG. 7B

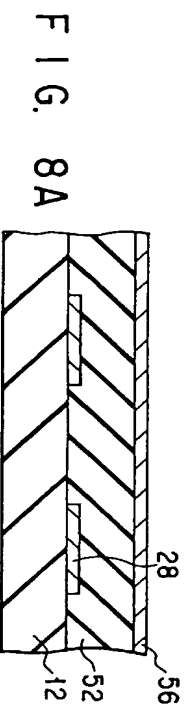


FIG. 8A

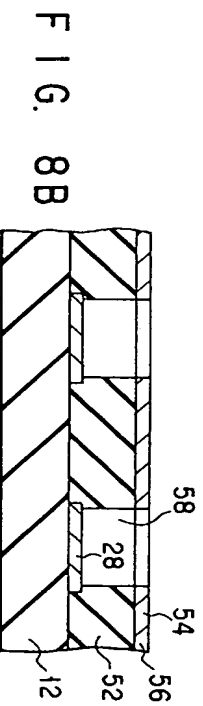


FIG. 8B

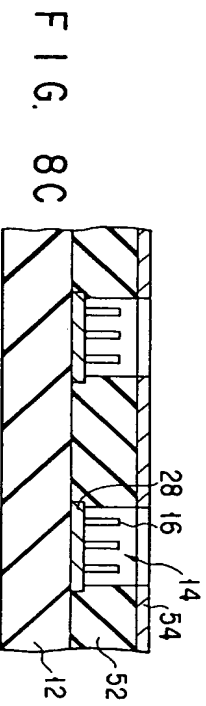


FIG. 8C

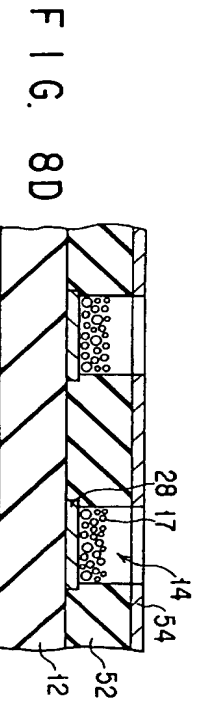


FIG. 8D

FIG. 9A

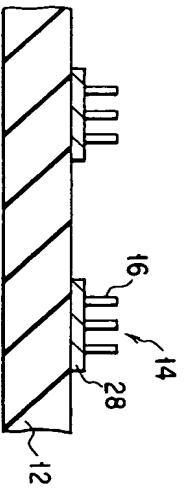


FIG. 9B

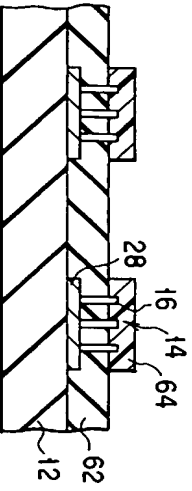


FIG. 9C

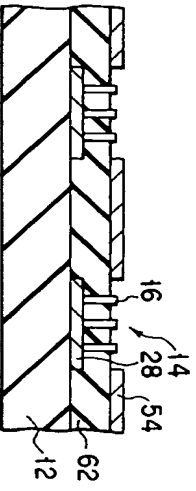


FIG. 9D

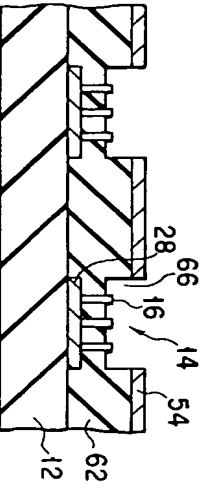


FIG. 10A

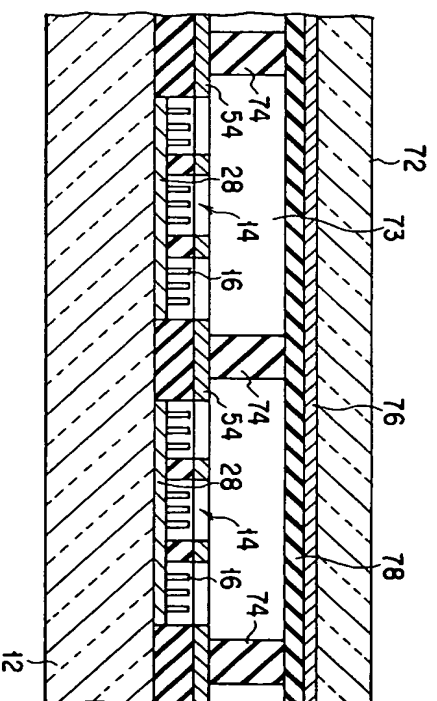
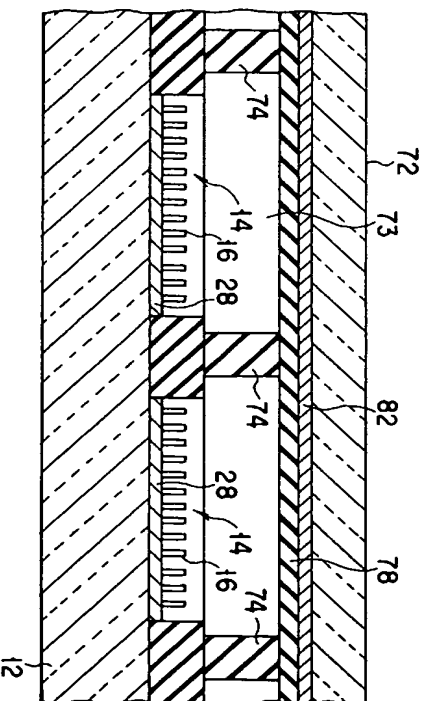


FIG. 10B



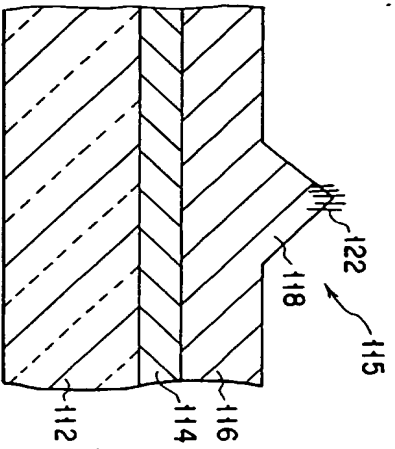


FIG. 11A

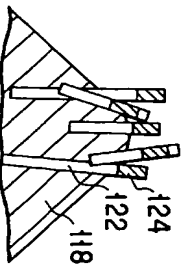


FIG. 11B

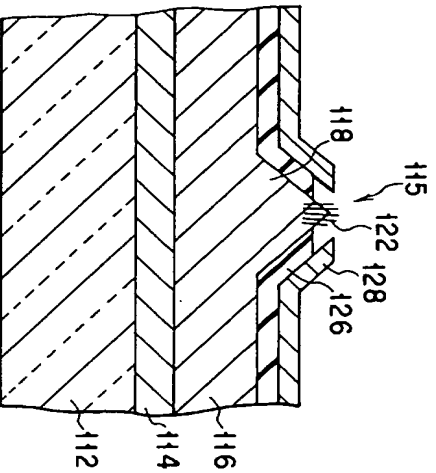


FIG. 12

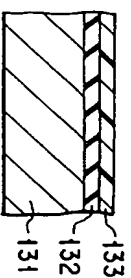


FIG. 13A

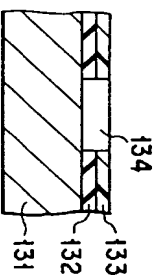


FIG. 13B

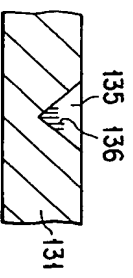


FIG. 13C

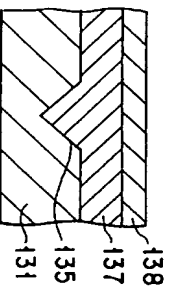


FIG. 13D

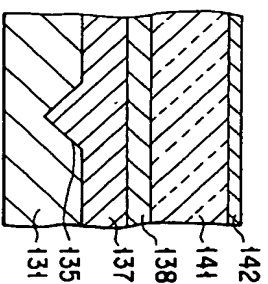


FIG. 13E

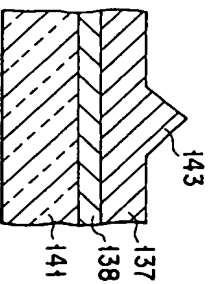


FIG. 13F

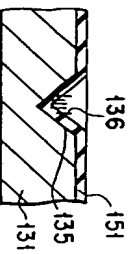


FIG. 14A

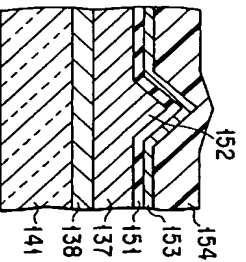


FIG. 14E

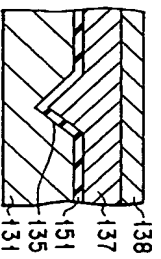


FIG. 14B

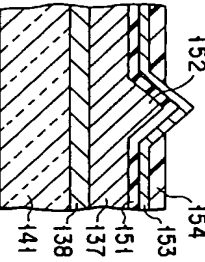


FIG. 14F

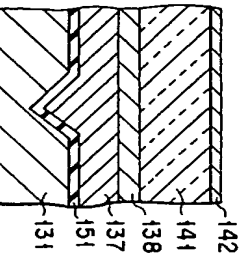


FIG. 14C

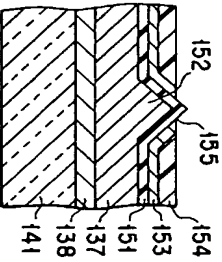


FIG. 14G

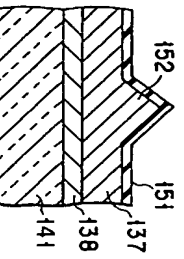


FIG. 14D

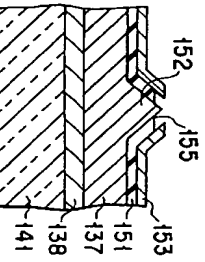


FIG. 14H

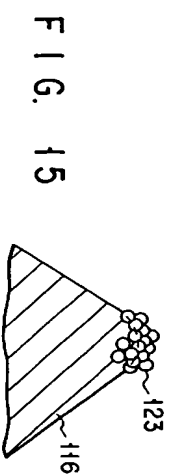


FIG. 15

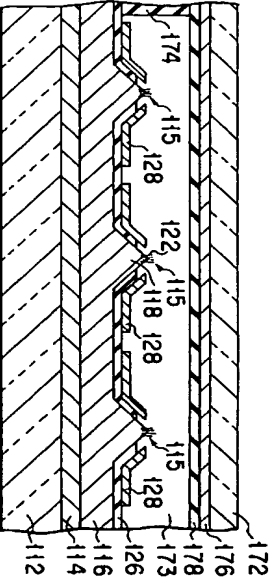


FIG. 16

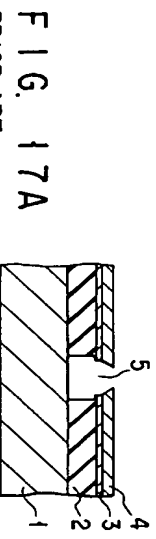


FIG. 17A
PRIOR ART

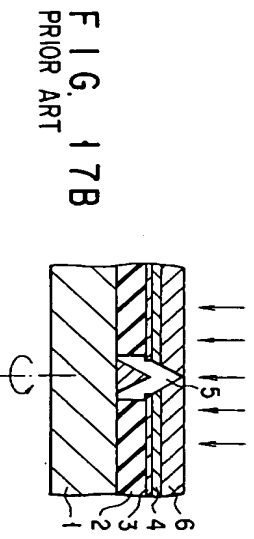


FIG. 17B
PRIOR ART

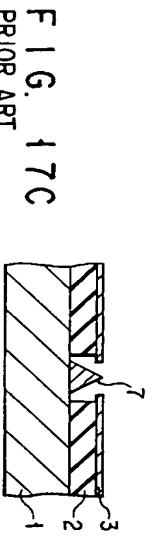


FIG. 17C
PRIOR ART

FIELD EMISSION COLD-CATHODE DEVICE

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to a field emission cold-cathode device, a method of manufacturing the cold-cathode device, and a vacuum micro device using the cold-cathode device.

Recently, field emission cold-cathode devices using semiconductor processing technologies are being actively developed. As one representative example, a device described by C. A. Spindt et al. in Journal of Applied Physics, Vol. 47, 5248 (1976) is known. This field emission cold-cathode device is manufactured by forming an SiO₂ layer and a gate electrode layer on an Si single-crystal substrate, forming therein a hole having a diameter of about 1.5 μ m, and forming a conical emitter for performing field emission in this hole by vapor deposition. A practical manufacturing method of this device will be described below with reference to FIGS. 17A to 17C.

First, an SiO₂ layer 2 as an insulating layer is formed on an Si single-crystal substrate 1 by a deposition method such as CVD. Subsequently, an Mo layer 3 as a gate electrode layer and an Al layer 4 to be used as a sacrificial layer are formed on the SiO₂ layer 2 by, e.g., sputtering. A hole 5 having a diameter of about 1.5 μ m is then formed in the layers 2, 3, and 4 by etching (FIG. 17A).

Subsequently, a conical emitter 7 for performing field emission is formed in the hole 5 by vapor deposition (FIG. 17B). The formation of this emitter 7 is done by vertically depositing a metal such as Mo as the material of the emitter onto the remaining substrate 1 in a vacuum. During the deposition, a pinhole diameter corresponding to the aperture of the hole 5 decreases as an Mo layer 6 is deposited on the Al layer, and finally becomes 0. Therefore, the diameter of the emitter 7 deposited in the hole 5 through the pinhole also gradually decreases to form a conical shape. The excess Mo layer 6 deposited on the Al layer 4 is removed later (FIG. 17C).

Unfortunately, the above manufacturing method and the field emission cold-cathode device manufactured by the method have the following problems.

First, the emitter is formed by a rotational deposition method in which the diameter of the pinhole corresponding to the aperture of the hole 5 gradually decreases. For this reason, the height of the emitter and the shape of the tip of the emitter vary, and this degrades the uniformity of field emission. Additionally, the reproducibility of the shape and the yield are low. This extremely increases the production cost in manufacturing a large number of field emission cold-cathode devices having uniform characteristics on a single substrate.

Further, since the tip of the emitter necessary to improve the field emission efficiency is lacking sharpness, the driving voltage is increased. This poses problems such as a reduction in the field emission efficiency and an increase in the consumption power. When a high driving voltage is used, the shape of the emitter tip readily changes under the influence of a residual gas ionized by this voltage. This also raises problems in terms of reliability and service life.

Furthermore, since the SiO₂ insulating layer is formed to be thick by CVD, it is impossible to accurately control the gate-to-emitter distance which has a large influence on the field emission efficiency. This degrades the uniformity of field emission and produces variations. Also, the shorter the gate-to-emitter distance, the lower the voltage by which the

element can be driven. However, it is difficult to bring the gate and the emitter close to each other with a high controllability.

Moreover, because of the properties of the manufacturing method, the ratio of the height to the base length of the emitter, i.e., the aspect ratio of the emitter is difficult to increase to 2 or more. As the aspect ratio of the emitter rises, an electric field is more concentrated to the tip of the emitter. For this reason, a high aspect ratio has a great effect of decreasing the driving voltage and the consumption power. One reason for which the aspect ratio of the emitter cannot be raised is that the aperture is gradually closed in controlling the emitter height as described previously. Another reason is that the emitter base length is almost the same as the diameter of a mask used in stepper exposure, so a base length smaller than the stepper exposure limit cannot be formed. Since this stepper exposure limit imposes limitations on the emitter base length, it brings about another problem in increasing the degree of integration of the emitters.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention has been made to solve the above problems, and one of its objects is to provide a field emission cold-cathode device having uniform field emission characteristics, capable of being driven with a low voltage, and also having a high field emission efficiency, and a method of manufacturing the same.

It is another object of the present invention to provide a field emission cold-cathode device which is readily highly integrated and has a high productivity, and by which a large number of sharp emitters having the same shape can be formed, and a method of manufacturing the same.

It is still another object of the present invention to provide a vacuum micro device using the field emission cold-cathode device having the excellent characteristics as described above.

According to a first aspect of the present invention, there is provided a field emission cold-cathode device comprising a support member and an emitter arranged on the support member to emit electrons, wherein the emitter comprises a fulcrum or a carbon nanotube.

According to a second aspect of the present invention, there is provided a vacuum micro device comprising: a support member; an emitter formed on the support member to emit electrons, the emitter comprising a fulcrum or a carbon nanotube; a surrounding member for forming, together with the support member, a vacuum discharge space surrounding the emitter; and

an extracting electrode formed to be spaced apart from the emitter, the emitter emitting electrons due to a potential difference between the emitter and the extracting electrode.

According to a third aspect of the present invention, there is provided a method of manufacturing a field emission cold-cathode device comprising a support member and a plurality of emitters formed on the support member to emit electrons, comprising the steps of:

arranging a collecting member in a vacuum processing chamber; setting an inert gas vacuum atmosphere in the vacuum processing chamber; sublimating carbon in the vacuum processing chamber;

forming carbon nanotubes by depositing the carbon on the collecting member; and

transferring the carbon nanotubes from the collecting member onto the support member and forming the emitters comprising the carbon nanotubes.

According to a fourth aspect of the present invention, there is provided a method of manufacturing a field emission cold-cathode device comprising a support member and a plurality of emitters formed on the support member to emit electrons, comprising the steps of:

arranging the support member in a vacuum processing chamber;

setting an inert gas vacuum atmosphere in the vacuum processing chamber;

sublimating carbon in the vacuum processing chamber; and

depositing the carbon as carbon nanotubes on the support member, thereby forming the emitters comprising the carbon nanotubes.

According to a fifth aspect of the present invention, there is provided a method of manufacturing a field emission cold-cathode device comprising a support member and an emitter formed on the support member to emit electrons, comprising the steps of:

forming a recess having a pointed bottom in a mold member;

arranging a fulcrum or a carbon nanotube in the recess; forming a conductive projection by filling a conductive material in the recess;

adhering the support member to the mold member so as to sandwich the conductive projection therebetween; and removing the mold member to expose the emitter comprising the conductive projection and the fulcrum or carbon nanotube on the support member.

BRIEF DESCRIPTION OF THE SEVERAL VIEWS OF THE DRAWING

FIGS. 1A and 1B are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to an embodiment of the present invention in order of manufacturing steps;

FIGS. 2A to 2C are views showing details of a carbon nanotube and a fulcrum;

FIGS. 3A and 3B are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to another embodiment of the present invention in order of manufacturing steps;

FIGS. 4A to 4C are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention in order of manufacturing steps;

FIGS. 5A to 5C are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention in order of manufacturing steps;

FIGS. 6A to 6D are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention in order of manufacturing steps;

FIGS. 7A and 7B are schematic sectional views each showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention;

FIGS. 8A to 8C are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to still another

embodiment of the present invention in order of manufacturing steps; and

FIG. 8D is a schematic sectional view showing a modification of the embodiment in FIGS. 8A to 8C;

FIGS. 9A to 9C are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention in order of manufacturing steps; and

FIG. 9D is a schematic sectional view showing a modification of the embodiment in FIGS. 9A to 9C.

FIGS. 10A and 10B are enlarged schematic views each showing a flat image display device as an example of a vacuum micro device according to still another embodiment of the present invention;

FIGS. 11A and 11B are a schematic sectional view showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention, and an enlarged schematic view showing the tip of the device, respectively;

FIG. 12 is a schematic sectional view showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention;

FIGS. 13A to 13F are schematic sectional views showing the field emission cold-cathode device shown in FIG. 1A in order of manufacturing steps;

FIGS. 14A to 14H are schematic sectional views showing the field emission cold-cathode device shown in FIG. 12 in order of manufacturing steps;

FIG. 15 is an enlarged schematic view showing the tip of a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention;

FIG. 16 is a sectional view showing a flat image display device as an example of a vacuum micro device according to still another embodiment of the present invention; and FIGS. 17A to 17C are schematic sectional views showing a conventional field emission cold-cathode device in order of manufacturing steps.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention will be described in detail below with reference to embodiments shown in the accompanying drawings. In the following embodiments, the same reference numerals denote corresponding parts, and a repetitive description will be made only where necessary.

FIGS. 1A and 1B are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to an embodiment of the present invention in order of manufacturing steps. As shown in FIG. 1B, the field emission cold-cathode device according to this embodiment has a support substrate 12 and emitters 14 formed on the support substrate 12 to emit electrons. Either a plurality of emitters 14 or one emitter 14 is formed on the support substrate 12 in accordance with the application purpose of the field emission cold-cathode device.

When the support substrate 12 also serves as a cathode interconnecting layer, the support substrate 12 is basically made of a conductive material such as Mo, Ta, W, Cr, Ni, Co, carbon, or a semiconductor such as impurity-doped Si. When a cathode interconnecting layer is separately formed, the support substrate 12 is basically made of an insulating material such as glass, quartz, or a synthetic resin, or from a semiconductor material such as Si.

5

Each emitter 14 is made up of a plurality of carbon nanotubes 16 basically constituted by an array of 6-membered rings of carbon. As shown in FIGS. 1A and 1B, the carbon nanotubes 16 mutually exist like fallen trees overlapping each other on the support substrate 12. However, for the sake of simplicity, the carbon nanotubes 16 are nearly vertically in the following drawings. Each emitter 14 can also be made up of one carbon nanotube 16, 70% or more of all of the carbon nanotubes 16 have diameters of 30 nm or less. An aspect ratio which represents the ratio of the height to the bottom diameter of the carbon nanotube 16 forming the emitter 14 is set to be 3 or more to 1×10^6 or less, preferably 3 or more to 1×10^5 or less.

The carbon nanotube 16 is formed by winding a graphite sheet 18, having a molecular structure basically constituted by an array of 6-membered rings of carbon as shown in FIG. 2A, into a cylindrical shape as shown in FIG. 2B. The graphite sheet 18 shows the properties of a metal when wound in the direction of a period B (this period is 0.426 nm) of the 6-membered rings. Also, even when wound in the direction of a period A (this period is 0.246 nm) of the 6-membered rings, the graphite sheet 18 exhibits the semi-conductive properties with a narrow forbidden band if it is wound such that lattice points at $3 \times (1, 0)$, e.g., $(3, 0)$, $(6, 0)$, and $(9, 0)$ are connected. Accordingly, the period of the 6-membered rings of carbon in the carbon nanotube 16 is a multiple of 0.426 nm in the period B direction or a multiple of 0.246 nm ($\approx 1/260$ nm) in the period A direction.

Note that the end portion of the carbon nanotube 16 is either closed as shown in FIG. 2B or left open in the form of a cylinder without being closed. A graphite sheet 22 which closes the end portion of the carbon nanotube 16 has a structure in which 5-membered rings and/or 7-membered rings of carbon interpose in an array of 6-membered rings of carbon. For example, a 5-membered ring of carbon interposes in a portion 24 in FIG. 2B. This is so because the end portion cannot be closed only with a 6-membered ring of carbon.

Two examples of methods of manufacturing the field emission cold-cathode device according to this embodiment will be described below.

In the first example of the manufacturing methods, a pair of graphite electrodes each having a diameter of 6.5 to 20 mm are prepared and placed as an anode electrode (carbon source) and a cathode electrode (collecting member) in a vacuum processing chamber. The vacuum processing chamber is then evacuated, and an inert gas such as He or Ar is introduced into the vacuum processing chamber to set an inert gas atmosphere of 20 Torr to 500 Torr, and preferably about 500 Torr in the vacuum processing chamber.

Subsequently, a DC voltage of 10V to 20V is applied between the anode and cathode electrodes to generate arc discharge so that the current is about 100 A. In this way, carbon in the anode electrode is sublimated and deposited on the cathode electrode to form carbon nanotubes. The carbon deposition conditions are so adjusted that the carbon nanotubes are basically constituted by an array of 6-membered rings of carbon and the period of the 6-membered rings is a multiple of 0.426 nm or 0.246 nm.

By adjusting the gas pressure or the voltage at which arc discharge is generated as described above, the diameters of the carbon nanotubes can be decreased to 30 nm or less. The shapes of the formed carbon nanotubes vary in accordance with the process conditions and the like. However, particularly no problem arises in characteristics when carbon nanotubes having a diameter of 30 nm or less accounted for 70% or more of all of the carbon nanotubes.

6

Subsequently, the cathode electrode is dipped into ethanol, and ultrasonic waves are applied to separate the carbon nanotubes from the cathode electrode and disperse the carbon nanotubes in ethanol. The carbon nanotubes are then removed from ethanol by a ceramic filter or filter paper and dried. Note that after being separated, the carbon nanotubes can also be purified and classified so as to meet the use conditions.

Subsequently, the carbon nanotubes are supplied onto the support substrate 12 by a method of, e.g., coating, contact bonding, or burying, thereby forming a carbon nanotube layer 26 (FIG. 1A). As the material of the support substrate, it is possible to use polymethylmethacrylate, Teflon, polytetrafluoroethylene, polycarbonate, amorphous polycyclic, an acrylic-resin resin, or an epoxy-resin resin. Subsequently, a resist is coated, and the carbon nanotube layer 26 is patterned by lithography in accordance with the layout of the emitters 14. In this manner, the emitters 14 made up of a plurality of carbon nanotubes 16 are formed on the support substrate 12 (FIG. 1B).

In the above first example of the manufacturing methods, an AC voltage, instead of a DC voltage, can also be applied between the pair of graphite electrodes. Furthermore, the carbon nanotubes can be used together with the cathode electrode (collecting member), without being separated from the cathode electrode (collecting member), in the field emission cold-cathode device.

In the second example of the manufacturing methods, a graphite rod having a diameter of 6.5 mm to 20 mm is placed in a vacuum processing chamber. The support substrate 12 is directly arranged in the vacuum processing chamber. The vacuum processing chamber is then evacuated, and an inert gas such as He or Ar is introduced into the vacuum processing chamber to set an inert gas atmosphere of 20 Torr to 500 Torr, and preferably about 500 Torr in the vacuum processing chamber.

Subsequently, the graphite rod is energized and heated by resistance self-heating. In this way, carbon in the graphite rod is sublimated and deposited on the support substrate 12 to form the carbon nanotube layer 26 (FIG. 1A). The carbon deposition conditions are so set that the carbon nanotubes are basically constituted by an array of 6-membered rings of carbon and the period of the 6-membered rings is a multiple of 0.426 nm or 0.246 nm.

By adjusting the gas pressure or the voltage at which arc discharge is generated as described above, the diameters of the carbon nanotubes can be decreased to 30 nm or less. The shapes of the formed carbon nanotubes vary in accordance with the process conditions and the like. However, particularly no problem arises in characteristics when carbon nanotubes having a diameter of 30 nm or less accounted for 70% or more of all of the carbon nanotubes.

Subsequently, a resist is coated, and the carbon nanotube layer 26 is patterned by lithography in accordance with the layout of the emitters 14. In this manner, the emitters 14 made up of a plurality of carbon nanotubes 16 are formed on the support substrate 12 (FIG. 1B).

As the means for sublimating carbon in the vacuum processing chamber, it is also possible to use an electron beam and laser beam irradiation other than arc discharge and resistance heating used in the first and second examples of the manufacturing methods described above.

FIGS. 3A and 3B are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to another embodiment of the present invention in order of manufacturing steps.

7

As shown in FIG. 3B, the field emission cold-cathode device according to this embodiment differs from the field emission cold-cathode device shown in FIG. 1B in that a cathode interconnecting layer 28 for supplying electrons to the emitters 14 is formed on a support substrate 12. The cathode interconnecting layer 28 is basically made of a conductive material such as Mo, Ta, W, Cr, Ni, or Cu. The support substrate 12 is basically made of an insulating material such as glass, quartz, or a synthetic resin, or from a semiconductor material such as Si.

The field emission cold-cathode device shown in FIG. 3B can be manufactured by substantially the same methods as for the field emission cold-cathode device shown in FIG. 1B. However, changes to be described below are added to the first and second examples of the manufacturing methods explained with reference to FIGS. 1A and 1B.

First, in the first example which uses an anode electrode (carbon source) and a cathode electrode (collecting member), the patterned cathode interconnecting layer 28 is formed on the support substrate 12 before carbon nanotubes are separated from the cathode electrode (collecting member) are supplied onto the support substrate 12. Thereafter, the carbon nanotubes are supplied onto the support substrate 12 as described earlier, thereby forming a carbon nanotube layer 26 on the support substrate 12 and the cathode interconnecting layer 28 (FIG. 3A). Subsequently, the carbon nanotube layer 26 is patterned by lithography in accordance with the layout of the emitters 14, forming the emitters 14 made up of a plurality of carbon nanotubes 16 on the cathode interconnecting layer 28 (FIG. 3B).

In the second example in which carbon nanotubes are directly deposited on the support substrate 12, the patterned cathode interconnecting layer 28 is formed on the support substrate 12 before the support substrate 12 is placed in a vacuum processing chamber. Thereafter, the support substrate 12 having the cathode interconnecting layer 28 is arranged in the vacuum processing chamber, and an operation is performed as described previously. Consequently, carbon is deposited on the support substrate 12 and the cathode interconnecting layer 28 to form the carbon nanotube layer 26 (FIG. 3A). Subsequently, the carbon nanotube layer 26 is patterned by lithography in accordance with the layout of the emitters 14, forming the emitters 14 made up of a plurality of carbon nanotubes 16 on the cathode interconnecting layer 28 (FIG. 3B).

FIGS. 4A to 4C are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention in order of manufacturing steps.

As shown in FIG. 4C, the field emission cold-cathode device according to this embodiment differs from the field emission cold-cathode device shown in FIG. 1B in that a conductive filling layer 32 capable of emitting electrons is formed in carbon nanotubes 16. The filling layer 32 is basically made of a conductive material such as Mo, Ta, W, Cr, Ni, Si, LaB_6 , AlN, GaN, graphite, or diamond.

The field emission cold-cathode device shown in FIG. 4C can be manufactured by substantially the same methods as for the field emission cold-cathode device shown in FIG. 1B. However, the following changes are added.

First, a carbon nanotube layer 26 is formed on a support substrate 12 as described earlier (FIG. 4A). Subsequently, a conductive material layer 34 is formed on the entire surface of the support substrate 12 by depositing a sublimated conductive material from above or dipping the whole completed structure into a molten conductive material. This

8

formation is so performed that the filling layer 32 is primarily formed in the distal end portions of carbon nanotubes (FIG. 4B). In theory, a conductive material drawn into a tube is readily formed in the center of the tube where the material is energetically most stable. However, the drawing of the conductive material sometimes stops in the middle of a tube due to various conditions such as the existence of a gas in the tube.

Subsequently, patterning is performed by lithography in accordance with the layout of emitters 14, thereby removing portions of the conductive material layer 34 directly contacting the support substrate 12 and forming the emitters 14 made up of a plurality of carbon nanotubes 16 on the support substrate 12 (FIG. 4C). Note that the carbon nanotubes 16 are lightly fixed on the support substrate 12 by the conductive material layer 34. Therefore, it is possible to provide a structure easy to handle and having a high reliability compared to the structure shown in FIG. 1B.

FIGS. 5A to 5C are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention in order of manufacturing steps.

As shown in FIG. 5C, the field emission cold-cathode device according to this embodiment differs from the field emission cold-cathode device shown in FIG. 3B in that a conductive filling layer 32 capable of emitting electrons is formed in carbon nanotubes 16. The filling layer 32 is basically made of the material described with reference to FIGS. 4A to 4C. Note that the filling layer 32 can also be made of basically the same material as a cathode interconnecting layer 28.

The field emission cold-cathode device shown in FIG. 5C can be manufactured by substantially the same methods as for the field emission cold-cathode device shown in FIG. 3B. However, the following changes are added.

First, a carbon nanotube layer 26 is formed on a support substrate 12 and the cathode interconnecting layer 28 as described previously (FIG. 5A). Subsequently, a conductive material layer 34 is formed on the entire surface of the support substrate 12 by depositing a sublimated conductive material from above or dipping the whole completed structure into a molten conductive material. Consequently, the filling layer 32 is primarily formed in the distal end portions of carbon nanotubes (FIG. 5B). Subsequently, patterning is performed by lithography in accordance with the layout of emitters 14, thereby removing portions of the conductive material layer 34 directly contacting the support substrate 12 and forming the emitters 14 made up of a plurality of carbon nanotubes 16 on the cathode interconnecting layer 28 (FIG. 5C).

Note that in the embodiments shown in FIGS. 4A to 4C and 5A to 5C, it is possible to previously select the material or treat the surface of the support substrate 12 in order to improve the release properties between the surface of the support substrate 12 and the conductive material of the filling layer 32. The filling layer 32 can also be formed during preparation before carbon nanotubes are supplied onto the support substrate 12. If this is the case, the filling layer 32 can be formed in carbon nanotubes by depositing a sublimated conductive material from above onto carbon nanotubes sticking to or separated from a collecting member or a molten conductive material.

The structure (FIG. 5C) having the cathode interconnecting layer 28 and the filling layer 32 can also be formed by a manufacturing method as shown in FIGS. 6A to 6D. The

manufacturing method shown in FIGS. 6A to 6D) is an application of the first example of the manufacturing methods, which uses an anode electrode (carbon source) and a cathode electrode (collecting member), and the following changes are made:

First, a carbon nanotube layer 26 is formed by depositing carbon on a cathode electrode (collecting member) 42 as described earlier (FIG. 6A). Subsequently, the carbon nanotube layer 26 sticking to the cathode electrode (collecting member) 42 is recessed against a synthetic resin layer 44 in a molten state (FIG. 6B). As the material of the synthetic resin layer 44, it is possible to use polymethylmethacrylate, tetlin, polyethylenebutylene, polycarbonate, amorphous polyolefin, an acrylic-series resin, or an epoxy-series resin.

After the synthetic resin layer 44 is dried to form a support substrate 12, the cathode electrode (collecting member) 42 is removed from the carbon nanotube layer 26. That is, the carbon nanotube layer 26 is transferred from the cathode electrode (collecting member) 42 onto the support substrate 12.

Subsequently, a conductive material layer 46 serving as a cathode interconnecting layer is formed on the support substrate 12 by depositing a sputtered conductive material from above or dipping the whole completed structure into a molten conductive material. Consequently, a filling layer 32 is primarily formed in the distal end portions of carbon nanotubes (FIG. 6C). Subsequently, a resist is coated, and the carbon nanotube layer 26 and the conductive material layer 46 are patterned by lithography in accordance with the layout of emitters 14. In this manner, the emitters 14 made up of a plurality of carbon nanotubes 16 are formed on a cathode interconnecting layer 28 (FIG. 6D).

As described above, the filling layer 32 and the cathode interconnecting layer 28 are made of the same material in the manufacturing method shown in FIGS. 6A to 6D.

FIGS. 7A and 7B are schematic sectional views each showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention. The characteristic feature of these embodiments is that emitters 14 are formed by using fullerenes 17 instead of carbon nanotubes. FIGS. 7A and 7B correspond to the structures shown in FIGS. 1B and 3B, respectively.

A fullerene is an allotrope of carbon like a carbon nanotube and basically the same kind as a carbon nanotube. An extremely long fullerene with a peculiar shape forms a carbon nanotube. As shown in FIG. 2C, the basic shape of a fullerene is C₆₀, constituted by 6- and 5-membered rings of carbon, and its diameter is about 0.7 nm. C₆₀ has a structure in which sp²-hybridized carbon atoms are placed on all apexes of a truncated icosahedron (eventually a 32-face body) formed by cutting off all apexes forming twelve pentagonal pyramids of a regular icosahedron.

In addition to C₆₀, higher order fullerenes having more than 60 carbon atoms exist essentially infinitely. Examples are C₇₀, C₈₄, C₉₀, C₉₆, C₁₀₀, C₁₁₄, C₁₂₀, C₁₃₂, C₁₄₄, C₁₅₀, C₁₆₀, C₁₇₀, C₁₈₂, C₁₉₂, C₂₀₀, C₂₁₆, C₂₂₈, C₂₄₀, C₂₅₂, C₂₆₄, C₂₇₀, C₂₈₂, C₂₉₂, C₃₀₆, C₃₁₂, C₃₂₄, C₃₃₆, C₃₄₆, C₃₅₂, C₃₆₀, C₃₇₀, C₃₈₄, C₃₉₆, C₄₀₀, C₄₁₄, C₄₂₀, C₄₃₂, C₄₄₄, C₄₅₀, C₄₆₄, C₄₇₆, C₄₈₀, C₄₉₂, C₅₀₀, C₅₁₆, C₅₂₈, C₅₄₀, C₅₅₂, C₅₆₄, C₅₇₆, C₅₉₀, C₆₀₀, C₆₁₂, C₆₂₄, C₆₃₆, C₆₄₈, C₆₆₀, C₆₇₂, C₆₈₄, C₆₉₆, C₇₀₈, C₇₂₀, C₇₃₂, C₇₄₄, C₇₅₆, C₇₆₈, C₇₈₀, C₇₉₂, C₈₀₄, C₈₁₆, C₈₂₈, C₈₄₀, C₈₅₂, C₈₆₄, C₈₇₆, C₈₈₈, C₉₀₀, C₉₁₂, C₉₂₄, C₉₃₆, C₉₄₈, C₉₆₀, C₉₇₂, C₉₈₄, C₉₉₆, C₁₀₀₈, C₁₀₂₀, C₁₀₃₂, C₁₀₄₄, C₁₀₅₆, C₁₀₆₈, C₁₀₈₀, C₁₀₉₂, C₁₁₀₄, C₁₁₁₆, C₁₁₂₈, C₁₁₄₀, C₁₁₅₂, C₁₁₆₄, C₁₁₇₆, C₁₁₈₈, C₁₂₀₀, C₁₂₁₂, C₁₂₂₄, C₁₂₃₆, C₁₂₄₈, C₁₂₆₀, C₁₂₇₂, C₁₂₈₄, C₁₂₉₆, C₁₃₀₈, C₁₃₂₀, C₁₃₃₂, C₁₃₄₄, C₁₃₅₆, C₁₃₆₈, C₁₃₈₀, C₁₃₉₂, C₁₄₀₄, C₁₄₁₆, C₁₄₂₈, C₁₄₄₀, C₁₄₅₂, C₁₄₆₄, C₁₄₇₆, C₁₄₈₈, C₁₅₀₀, C₁₅₁₂, C₁₅₂₄, C₁₅₃₆, C₁₅₄₈, C₁₅₆₀, C₁₅₇₂, C₁₅₈₄, C₁₅₉₆, C₁₆₀₈, C₁₆₂₀, C₁₆₃₂, C₁₆₄₄, C₁₆₅₆, C₁₆₆₈, C₁₆₈₀, C₁₆₉₂, C₁₇₀₄, C₁₇₁₆, C₁₇₂₈, C₁₇₄₀, C₁₇₅₂, C₁₇₆₄, C₁₇₇₆, C₁₇₈₈, C₁₈₀₀, C₁₈₁₂, C₁₈₂₄, C₁₈₃₆, C₁₈₄₈, C₁₈₆₀, C₁₈₇₂, C₁₈₈₄, C₁₈₉₆, C₁₉₀₈, C₁₉₂₀, C₁₉₃₂, C₁₉₄₄, C₁₉₅₆, C₁₉₆₈, C₁₉₈₀, C₁₉₉₂, C₂₀₀₀, C₂₀₁₂, C₂₀₂₄, C₂₀₃₆, C₂₀₄₈, C₂₀₆₀, C₂₀₇₂, C₂₀₈₄, C₂₀₉₆, C₂₁₀₈, C₂₁₂₀, C₂₁₃₂, C₂₁₄₄, C₂₁₅₆, C₂₁₆₈, C₂₁₈₀, C₂₁₉₂, C₂₂₀₄, C₂₂₁₆, C₂₂₂₈, C₂₂₄₀, C₂₂₅₂, C₂₂₆₄, C₂₂₇₆, C₂₂₈₈, C₂₃₀₀, C₂₃₁₂, C₂₃₂₄, C₂₃₃₆, C₂₃₄₈, C₂₃₆₀, C₂₃₇₂, C₂₃₈₄, C₂₃₉₆, C₂₄₀₈, C₂₄₂₀, C₂₄₃₂, C₂₄₄₄, C₂₄₅₆, C₂₄₆₈, C₂₄₈₀, C₂₄₉₂, C₂₅₀₄, C₂₅₁₆, C₂₅₂₈, C₂₅₄₀, C₂₅₅₂, C₂₅₆₄, C₂₅₇₆, C₂₅₈₈, C₂₆₀₀, C₂₆₁₂, C₂₆₂₄, C₂₆₃₆, C₂₆₄₈, C₂₆₆₀, C₂₆₇₂, C₂₆₈₄, C₂₆₉₆, C₂₇₀₈, C₂₇₂₀, C₂₇₃₂, C₂₇₄₄, C₂₇₅₆, C₂₇₆₈, C₂₇₈₀, C₂₇₉₂, C₂₈₀₄, C₂₈₁₆, C₂₈₂₈, C₂₈₄₀, C₂₈₅₂, C₂₈₆₄, C₂₈₇₆, C₂₈₈₈, C₂₉₀₀, C₂₉₁₂, C₂₉₂₄, C₂₉₃₆, C₂₉₄₈, C₂₉₆₀, C₂₉₇₂, C₂₉₈₄, C₂₉₉₆, C₃₀₀₀, C₃₀₁₂, C₃₀₂₄, C₃₀₃₆, C₃₀₄₈, C₃₀₆₀, C₃₀₇₂, C₃₀₈₄, C₃₀₉₆, C₃₁₀₈, C₃₁₂₀, C₃₁₃₂, C₃₁₄₄, C₃₁₅₆, C₃₁₆₈, C₃₁₈₀, C₃₁₉₂, C₃₂₀₄, C₃₂₁₆, C₃₂₂₈, C₃₂₄₀, C₃₂₅₂, C₃₂₆₄, C₃₂₇₆, C₃₂₈₈, C₃₃₀₀, C₃₃₁₂, C₃₃₂₄, C₃₃₃₆, C₃₃₄₈, C₃₃₆₀, C₃₃₇₂, C₃₃₈₄, C₃₃₉₆, C₃₄₀₈, C₃₄₂₀, C₃₄₃₂, C₃₄₄₄, C₃₄₅₆, C₃₄₆₈, C₃₄₈₀, C₃₄₉₂, C₃₅₀₄, C₃₅₁₆, C₃₅₂₈, C₃₅₄₀, C₃₅₅₂, C₃₅₆₄, C₃₅₇₆, C₃₅₈₈, C₃₆₀₀, C₃₆₁₂, C₃₆₂₄, C₃₆₃₆, C₃₆₄₈, C₃₆₆₀, C₃₆₇₂, C₃₆₈₄, C₃₆₉₆, C₃₇₀₈, C₃₇₂₀, C₃₇₃₂, C₃₇₄₄, C₃₇₅₆, C₃₇₆₈, C₃₇₈₀, C₃₇₉₂, C₃₈₀₄, C₃₈₁₆, C₃₈₂₈, C₃₈₄₀, C₃₈₅₂, C₃₈₆₄, C₃₈₇₆, C₃₈₈₈, C₃₉₀₀, C₃₉₁₂, C₃₉₂₄, C₃₉₃₆, C₃₉₄₈, C₃₉₆₀, C₃₉₇₂, C₃₉₈₄, C₃₉₉₆, C₄₀₀₀, C₄₀₁₂, C₄₀₂₄, C₄₀₃₆, C₄₀₄₈, C₄₀₆₀, C₄₀₇₂, C₄₀₈₄, C₄₀₉₆, C₄₁₀₈, C₄₁₂₀, C₄₁₃₂, C₄₁₄₄, C₄₁₅₆, C₄₁₆₈, C₄₁₈₀, C₄₁₉₂, C₄₂₀₄, C₄₂₁₆, C₄₂₂₈, C₄₂₄₀, C₄₂₅₂, C₄₂₆₄, C₄₂₇₆, C₄₂₈₈, C₄₃₀₀, C₄₃₁₂, C₄₃₂₄, C₄₃₃₆, C₄₃₄₈, C₄₃₆₀, C₄₃₇₂, C₄₃₈₄, C₄₃₉₆, C₄₄₀₈, C₄₄₂₀, C₄₄₃₂, C₄₄₄₄, C₄₄₅₆, C₄₄₆₈, C₄₄₈₀, C₄₄₉₂, C₄₅₀₄, C₄₅₁₆, C₄₅₂₈, C₄₅₄₀, C₄₅₅₂, C₄₅₆₄, C₄₅₇₆, C₄₅₈₈, C₄₆₀₀, C₄₆₁₂, C₄₆₂₄, C₄₆₃₆, C₄₆₄₈, C₄₆₆₀, C₄₆₇₂, C₄₆₈₄, C₄₆₉₆, C₄₇₀₈, C₄₇₂₀, C₄₇₃₂, C₄₇₄₄, C₄₇₅₆, C₄₇₆₈, C₄₇₈₀, C₄₇₉₂, C₄₈₀₄, C₄₈₁₆, C₄₈₂₈, C₄₈₄₀, C₄₈₅₂, C₄₈₆₄, C₄₈₇₆, C₄₈₈₈, C₄₉₀₀, C₄₉₁₂, C₄₉₂₄, C₄₉₃₆, C₄₉₄₈, C₄₉₆₀, C₄₉₇₂, C₄₉₈₄, C₄₉₉₆, C₅₀₀₀, C₅₀₁₂, C₅₀₂₄, C₅₀₃₆, C₅₀₄₈, C₅₀₆₀, C₅₀₇₂, C₅₀₈₄, C₅₀₉₆, C₅₁₀₈, C₅₁₂₀, C₅₁₃₂, C₅₁₄₄, C₅₁₅₆, C₅₁₆₈, C₅₁₈₀, C₅₁₉₂, C₅₂₀₄, C₅₂₁₆, C₅₂₂₈, C₅₂₄₀, C₅₂₅₂, C₅₂₆₄, C₅₂₇₆, C₅₂₈₈, C₅₃₀₀, C₅₃₁₂, C₅₃₂₄, C₅₃₃₆, C₅₃₄₈, C₅₃₆₀, C₅₃₇₂, C₅₃₈₄, C₅₃₉₆, C₅₄₀₈, C₅₄₂₀, C₅₄₃₂, C₅₄₄₄, C₅₄₅₆, C₅₄₆₈, C₅₄₈₀, C₅₄₉₂, C₅₅₀₄, C₅₅₁₆, C₅₅₂₈, C₅₅₄₀, C₅₅₅₂, C₅₅₆₄, C₅₅₇₆, C₅₅₈₈, C₅₆₀₀, C₅₆₁₂, C₅₆₂₄, C₅₆₃₆, C₅₆₄₈, C₅₆₆₀, C₅₆₇₂, C₅₆₈₄, C₅₆₉₆, C₅₇₀₈, C₅₇₂₀, C₅₇₃₂, C₅₇₄₄, C₅₇₅₆, C₅₇₆₈, C₅₇₈₀, C₅₇₉₂, C₅₈₀₄, C₅₈₁₆, C₅₈₂₈, C₅₈₄₀, C₅₈₅₂, C₅₈₆₄, C₅₈₇₆, C₅₈₈₈, C₅₉₀₀, C₅₉₁₂, C₅₉₂₄, C₅₉₃₆, C₅₉₄₈, C₅₉₆₀, C₅₉₇₂, C₅₉₈₄, C₅₉₉₆, C₆₀₀₀, C₆₀₁₂, C₆₀₂₄, C₆₀₃₆, C₆₀₄₈, C₆₀₆₀, C₆₀₇₂, C₆₀₈₄, C₆₀₉₆, C₆₁₀₈, C₆₁₂₀, C₆₁₃₂, C₆₁₄₄, C₆₁₅₆, C₆₁₆₈, C₆₁₈₀, C₆₁₉₂, C₆₂₀₄, C₆₂₁₆, C₆₂₂₈, C₆₂₄₀, C₆₂₅₂, C₆₂₆₄, C₆₂₇₆, C₆₂₈₈, C₆₃₀₀, C₆₃₁₂, C₆₃₂₄, C₆₃₃₆, C₆₃₄₈, C₆₃₆₀, C₆₃₇₂, C₆₃₈₄, C₆₃₉₆, C₆₄₀₈, C₆₄₂₀, C₆₄₃₂, C₆₄₄₄, C₆₄₅₆, C₆₄₆₈, C₆₄₈₀, C₆₄₉₂, C₆₅₀₄, C₆₅₁₆, C₆₅₂₈, C₆₅₄₀, C₆₅₅₂, C₆₅₆₄, C₆₅₇₆, C₆₅₈₈, C₆₆₀₀, C₆₆₁₂, C₆₆₂₄, C₆₆₃₆, C₆₆₄₈, C₆₆₆₀, C₆₆₇₂, C₆₆₈₄, C₆₆₉₆, C₆₇₀₈, C₆₇₂₀, C₆₇₃₂, C₆₇₄₄, C₆₇₅₆, C₆₇₆₈, C₆₇₈₀, C₆₇₉₂, C₆₈₀₄, C₆₈₁₆, C₆₈₂₈, C₆₈₄₀, C₆₈₅₂, C₆₈₆₄, C₆₈₇₆, C₆₈₈₈, C₆₉₀₀, C₆₉₁₂, C₆₉₂₄, C₆₉₃₆, C₆₉₄₈, C₆₉₆₀, C₆₉₇₂, C₆₉₈₄, C₆₉₉₆, C₇₀₀₀, C₇₀₁₂, C₇₀₂₄, C₇₀₃₆, C₇₀₄₈, C₇₀₆₀, C₇₀₇₂, C₇₀₈₄, C₇₀₉₆, C₇₁₀₈, C₇₁₂₀, C₇₁₃₂, C₇₁₄₄, C₇₁₅₆, C₇₁₆₈, C₇₁₈₀, C₇₁₉₂, C₇₂₀₄, C₇₂₁₆, C₇₂₂₈, C₇₂₄₀, C₇₂₅₂, C₇₂₆₄, C₇₂₇₆, C₇₂₈₈, C₇₃₀₀, C₇₃₁₂, C₇₃₂₄, C₇₃₃₆, C₇₃₄₈, C₇₃₆₀, C₇₃₇₂, C₇₃₈₄, C₇₃₉₆, C₇₄₀₈, C₇₄₂₀, C₇₄₃₂, C₇₄₄₄, C₇₄₅₆, C₇₄₆₈, C₇₄₈₀, C₇₄₉₂, C₇₅₀₄, C₇₅₁₆, C₇₅₂₈, C₇₅₄₀, C₇₅₅₂, C₇₅₆₄, C₇₅₇₆, C₇₅₈₈, C₇₆₀₀, C₇₆₁₂, C₇₆₂₄, C₇₆₃₆, C₇₆₄₈, C₇₆₆₀, C₇₆₇₂, C₇₆₈₄, C₇₆₉₆, C₇₇₀₈, C₇₇₂₀, C₇₇₃₂, C₇₇₄₄, C₇₇₅₆, C₇₇₆₈, C₇₇₈₀, C₇₇₉₂, C₇₈₀₄, C₇₈₁₆, C₇₈₂₈, C₇₈₄₀, C₇₈₅₂, C₇₈₆₄, C₇₈₇₆, C₇₈₈₈, C₇₉₀₀, C₇₉₁₂, C₇₉₂₄, C₇₉₃₆, C₇₉₄₈, C₇₉₆₀, C₇₉₇₂, C₇₉₈₄, C₇₉₉₆, C₈₀₀₀, C₈₀₁₂, C₈₀₂₄, C₈₀₃₆, C₈₀₄₈, C₈₀₆₀, C₈₀₇₂, C₈₀₈₄, C₈₀₉₆, C₈₁₀₈, C₈₁₂₀, C₈₁₃₂, C₈₁₄₄, C₈₁₅₆, C₈₁₆₈, C₈₁₈₀, C₈₁₉₂, C₈₂₀₄, C₈₂₁₆, C₈₂₂₈, C₈₂₄₀, C₈₂₅₂, C₈₂₆₄, C₈₂₇₆, C₈₂₈₈, C₈₃₀₀, C₈₃₁₂, C₈₃₂₄, C₈₃₃₆, C₈₃₄₈, C₈₃₆₀, C₈₃₇₂, C₈₃₈₄, C₈₃₉₆, C₈₄₀₈, C₈₄₂₀, C₈₄₃₂, C₈₄₄₄, C₈₄₅₆, C₈₄₆₈, C₈₄₈₀, C₈₄₉₂, C₈₅₀₄, C₈₅₁₆, C₈₅₂₈, C₈₅₄₀, C₈₅₅₂, C₈₅₆₄, C₈₅₇₆, C₈₅₈₈, C₈₆₀₀, C₈₆₁₂, C₈₆₂₄, C₈₆₃₆, C₈₆₄₈, C₈₆₆₀, C₈₆₇₂, C₈₆₈₄, C₈₆₉₆, C₈₇₀₈, C₈₇₂₀, C₈₇₃₂, C₈₇₄₄, C₈₇₅₆, C₈₇₆₈, C₈₇₈₀, C₈₇₉₂, C₈₈₀₄, C₈₈₁₆, C₈₈₂₈, C₈₈₄₀, C₈₈₅₂, C₈₈₆₄, C₈₈₇₆, C₈₈₈₈, C₈₉₀₀, C₈₉₁₂, C₈₉₂₄, C₈₉₃₆, C₈₉₄₈, C₈₉₆₀, C₈₉₇₂, C₈₉₈₄, C₈₉₉₆, C₉₀₀₀, C₉₀₁₂, C₉₀₂₄, C₉₀₃₆, C₉₀₄₈, C₉₀₆₀, C₉₀₇₂, C₉₀₈₄, C₉₀₉₆, C₉₁₀₈, C₉₁₂₀, C₉₁₃₂, C₉₁₄₄, C₉₁₅₆, C₉₁₆₈, C₉₁₈₀, C₉₁₉₂, C₉₂₀₄, C₉₂₁₆, C₉₂₂₈, C₉₂₄₀, C₉₂₅₂, C₉₂₆₄, C₉₂₇₆, C₉₂₈₈, C₉₃₀₀, C₉₃₁₂, C₉₃₂₄, C₉₃₃₆, C₉₃₄₈, C₉₃₆₀, C₉₃₇₂, C₉₃₈₄, C₉₃₉₆, C₉₄₀₈, C₉₄₂₀, C₉₄₃₂, C₉₄₄₄, C₉₄₅₆, C₉₄₆₈, C₉₄₈₀, C₉₄₉₂, C₉₅₀₄, C₉₅₁₆, C₉₅₂₈, C₉₅₄₀, C₉₅₅₂, C₉₅₆₄, C₉₅₇₆, C₉₅₈₈, C₉₆₀₀, C₉₆₁₂, C₉₆₂₄, C₉₆₃₆, C₉₆₄₈, C₉₆₆₀, C₉₆₇₂, C₉₆₈₄, C₉₆₉₆, C₉₇₀₈, C₉₇₂₀, C₉₇₃₂, C₉₇₄₄, C₉₇₅₆, C₉₇₆₈, C₉₇₈₀, C₉₇₉₂, C₉₈₀₄, C₉₈₁₆, C₉₈₂₈, C₉₈₄₀, C₉₈₅₂, C₉₈₆₄, C₉₈₇₆, C₉₈₈₈, C₉₉₀₀, C₉₉₁₂, C₉₉₂₄, C₉₉₃₆, C₉₉₄₈, C₉₉₆₀, C₉₉₇₂, C₉₉₈₄, C₉₉₉₆, C₁₀₀₀₀.

Since the interior of a fullerene is hollow, onion type fullerenes in which a number of layers of lower order fullerenes are stacked like an onion in higher order fullerenes exist. These fullerenes are called super fullerenes. The distance between individual layers in a super fullerene

is 0.341 nm. For example, a fullerene in which C₅₀ enters into C₅₀ and C₆₀ enters into C₆₀ is represented by C₅₀@C₆₀. A symbol "@" indicates that a fullerene is an incorporating fullerene in which a molecule or an atom described before this symbol is incorporated.

A fullerene can also incorporate a metal into its hollow interior. Examples of this metal-incorporating fullerene are La@C₆₀, La@C₇₀, La@C₈₄, La@C₉₀, Y@C₆₀, and Sc@C₆₀. Furthermore, a heterofullerene incorporating an element other than carbon, such as N, B, or Si, into its skeleton is being researched.

A fullerene can be prepared by performing, e.g., laser irradiation, arc discharge, or resistance heating for graphite to vaporize carbon, and then by cooling, treating, and aggregating the vaporized carbon through helium gas to collect the resultant carbon by a collecting member.

The field emission cold-cathode device shown in FIGS. 7A and 7B can be manufactured by applying the manufacturing methods described with reference to FIGS. 1A and 1B and FIGS. 3A and 3B, respectively.

That is, when the first example of the manufacturing methods described above is to be applied, the fullerenes 17 are first separately prepared and collected and are supplied onto a support substrate 12 or onto the support substrate 12 and a cathode interconnecting layer 28 by a method of, e.g., coating, contact bonding, or burying, thereby forming a fullerene layer. When the second example of the above manufacturing methods is to be applied, the support substrate 12 or the support substrate 12 with the cathode interconnecting layer 28 is used as a collecting member to form a fullerene layer on this collecting member. Subsequently, a resist is coated, and the fullerene layer is patterned by lithography in accordance with the layout of emitters 14. Consequently, the emitters 14 made up of a plurality of fullerenes 17 can be formed on the support substrate 14 or the cathode interconnecting layer 28.

Additionally, when a conductive material layer 34 is used as shown in FIGS. 4A to 4C and FIGS. 5A to 5C, the fullerenes 17 can be lightly fixed on the support substrate 14 or the cathode interconnecting layer 28. When the manufacturing method shown in FIGS. 6A to 6D is applied, the fullerenes 17 can be transferred from the collecting member onto the support substrate 14.

FIGS. 8A to 8C are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention in order of manufacturing steps.

As shown in FIG. 8C, the field emission cold-cathode device according to this embodiment has extracting electrodes, i.e., gate electrodes 54 formed on a support substrate 12 via an insulating film 52 by using a conductive material such as W, in addition to the structure shown in FIG. 3B. The gate electrode 54 opposes an emitter 14 made up of carbon nanotubes 16 with a gap between them.

The field emission cold-cathode device shown in FIG. 8C can be manufactured by the following method.

First, a patterned cathode interconnecting layer 28 is formed on the support substrate 12. As described earlier, the cathode interconnecting layer 28 is basically made of a conductive material such as Mo, Ti, W, Cr, Ni, or Cu. The support substrate 12 is basically made of an insulating material such as glass, quartz, or a synthetic resin, or from a semiconductor material such as Si.

Subsequently, the insulating layer 52 made of, e.g., SiO₂ or SiN is formed on the support substrate 12 and the cathode

interconnecting layer 28, and a gate electrode layer 56 made of a conductive material such as W is formed on the insulating layer 52 (FIG. 8A). The insulating layer 52 can be formed by electron-beam deposition, sputtering, or CVD.

Subsequently, the insulating layer 52 and the gate electrode layer 56 are patterned by lithography to form the gate electrodes 54 and gate interconnectors such that the cathode interconnecting layer 28 is exposed in recesses 58 surrounded by the gate electrodes 54 (FIG. 8B).

Subsequently, a carbon nanotube layer is formed on the entire major surface of the object being processed, i.e., target object, not only in the recesses 58 but also outside the recesses 58. The carbon nanotube layer can be formed by supplying previously prepared carbon nanotubes onto the target object by, e.g., coating or printing, or by placing the target object in a vacuum processing chamber and depositing carbon nanotubes directly on the object. The carbon nanotube layer is then patterned by lithography to form the emitters 14 by leaving the carbon nanotubes 16 behind only on the cathode interconnecting layer 28 (FIG. 8C).

In this embodiment, fullerenes 17 can also be used instead of carbon nanotubes. If this is the case, the structure and the manufacturing method are generally similar to those explained with reference to FIGS. 8A to 8C except that the emitters 14 are made up of the fullerenes 17 as shown in FIG. 8D.

FIGS. 9A to 9C are schematic sectional views showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention in order of manufacturing steps.

pixels can be selectively turned on or off by setting an arbitrary voltage between the anode electrode 42 and the cathode line 14 at each pixel via the anode line and the cathode line. When a certain anode line and a certain cathode line are selected and respective predetermined potentials are applied to these lines, only an emitter group at the intersection between the anode line and the cathode line operates.

The display devices shown in FIGS. 10A and 10B are formed by using the field emission cold-cathode devices shown in FIGS. 9C and 9D, respectively. However, a display device can be similarly formed by using another embodiment, e.g., the field emission cold-cathode device having the emitters 14 made up of the filaments 17. Further, by using these field emission cold-cathode devices, vacuum tubes other than display devices, e.g., power converters such as power switching devices can be formed.

FIGS. 11A and 11B are a schematic sectional view showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention, and an enlarged schematic view showing the tip of the device, respectively.

The field emission cold-cathode device according to this embodiment has a support substrate 112 and emitters 115 formed on the support substrate 112 via a cathode interconnecting layer 114 to emit electrons. Each emitter 115 has a conductive projection 118 made of a portion of a conductive material layer 116 and a plurality of carbon nanotubes 122 partially buried in the tip of the conductive projection 118. Either a plurality of emitters 115 (only one is shown in the drawing) or one emitter 115 is formed on the support substrate 112 in accordance with the application purpose of the field emission cold-cathode device.

The support substrate 112 is made of an insulating material such as Pyrex glass. The cathode interconnecting layer 114 is basically made of a conductive material such as an ITO layer. The conductive material layer 116 and the conductive projection 118 are basically made of a conductive material such as Mo, Ta, W, Cr, Si, Ni, LaH₃, AlN, GaN, graphite, or diamond. When cathode interconnections are to be formed by using the conductive material layer 116, the cathode interconnecting layer 114 is omitted, and the conductive material layer 116 is directly formed on the support substrate 112.

As described earlier with reference to FIGS. 2A and 2B, the carbon nanotubes 122 are tubes basically constituted by an array of 6-membered rings of carbon. The lengths of the carbon nanotubes 122 are 3 nm to 10 μ m, and 70% or more of the carbon nanotubes 122 have diameters of 30 nm or less. The carbon nanotubes 122 need only be so supported as to electrically connect with the conductive projection 118 and are not necessarily partially buried. Note that a plurality of carbon nanotubes 122 are formed on the conductive projection 118 in the drawing. However, one carbon nanotube 122 can also be formed.

The carbon nanotube 122 is usually formed into a hollow cylindrical shape. However, if necessary, a conductive filling layer 124 can be formed in the carbon nanotube 122, particularly in the distal portion of the tube as shown in the drawing. The filling layer 124 is basically made of a conductive material capable of emitting electrons, e.g., Mo, Ta, W, Cr, Si, Ni, LaH₃, AlN, GaN, graphite, or diamond. The filling layer 124 can be made of the same material as or a material different from the material of the conductive material layer 116 and the conductive projection 118.

The structural features other than those described above and the preparation method of the carbon nanotubes 122 are analogous to those of the carbon nanotubes 16 described previously.

FIGS. 13A to 13F are views showing a method of manufacturing the field emission cold-cathode device shown in FIG. 11A in order of steps.

First, recesses with pointed bottoms are formed in one surface of a substrate made of, e.g., single crystal. As a method of forming recesses like this, the following method of using anisotropic etching of an Si single-crystal substrate can be used.

First, a 0.1- μ m thick SiO₂ thermal oxide layer 132 is formed by a dry oxidation method on a p-type (100)-oriented Si single-crystal substrate 131 serving as a mold substrate. Subsequently, the surface of the thermal oxide layer 132 is coated with a resist by spin coating, forming a resist layer 133 (FIG. 13A).

Subsequently, a stepper is used to perform processing steps such as exposure and development so as to obtain a plurality of apertures 134, e.g., square apertures of 1 μ m side arranged in a matrix manner, thereby patterning the resist layer 133. The resist layer 133 is then used as a mask to etch the SiO₂ film by using an NH₄F—HF solution mixture (FIG. 13B).

After the resist layer 133 is removed, anisotropic etching is performed by using an aqueous 30-wt % KOH solution, thereby forming a recess 135 having a depth of 0.71 μ m in the Si single-crystal substrate 131. Subsequently, the SiO₂ oxide layer is removed by using an NH₄F—HF solution mixture. The recess 135 is formed into an inverse pyramid defined by four inclined surfaces that are (111) planes by being etched with the aqueous KOH solution.

Note that the Si single-crystal substrate 131 in which the recess 135 is formed can also be thermally oxidized by a wet oxidation method to form an SiO₂ thermal oxide insulating layer on the entire surface including the recess 135. When this SiO₂ thermal oxide insulating layer is formed, the tip of a conductive projection to be formed by using the recess 135 as a mold can be more sharpened.

Subsequently, carbon nanotubes 136 are arranged on the bottom of the recess 135 (FIG. 13C). For example, as described earlier, carbon nanotubes deposited by a method using an anode electrode (carbon source) and a cathode electrode (collecting member) are dipped in ethanol, and ultrasonic waves are applied to separate the carbon nanotubes from the cathode electrode and disperse the carbon nanotubes in ethanol. Subsequently, the suspension of this ethanol is supplied into the recess 135 and dried. Consequently, the carbon nanotubes 136 can be arranged on the bottom of the recess 135. Even if carbon nanotubes adhere to a portion outside the recess 135, these carbon nanotubes usually do no harm. If these carbon nanotubes cause any inconvenience, they are removed by an organic solvent after patterning.

As another method of arranging the carbon nanotubes 136 on the bottom of the recess 135, it is also possible to form a graphite electrode near the substrate 131 and deposit carbon nanotubes on the bottom of the recess 135. This method is convenient because carbon nanotubes deposit more easily on the bottom than in the upper portion of the recess.

For the sake of simplicity, the carbon nanotubes 136 are not illustrated in FIGS. 13D to 13F below.

Subsequently, a conductive material layer 137 made of a conductive material such as W is deposited on the Si single-crystal substrate 131 so as to bury the recess 135. The conductive material layer 137 is so formed as to bury the recess 135 and have a uniform thickness, e.g., 2 μ m, in a portion other than the recess 135.

During the formation of this conductive material layer 137, the conductive material layer 137 is not completely buried on the bottom on which a plurality of carbon nanotubes are placed. Therefore, after separation from the substrate 131, a state in which the carbon nanotubes partially protrude from the tip of a conductive projection can be obtained.

Furthermore, a conductive material layer 138 made of an ITO layer or Ta is similarly formed by sputtering to have a thickness of, e.g., 1 μ m on the conductive material layer 137 (FIG. 13D). Note that this conductive material layer 138 can be omitted depending upon the material of the conductive material layer 137. If this is the case, the conductive material layer 137 also serves as a cathode electrode layer.

Meanwhile, a Pyrex glass substrate (thickness: 1 mm) 141 whose back surface is coated with a 0.4- μ m thick Al layer 142 is prepared. As shown in FIG. 13E, the glass substrate 141 and the Si single-crystal substrate 131 are adhered via the conductive material layers 137 and 138. For example, electrostatic adhesion can be used as this adhesion. Electrostatic adhesion helps decrease the weight and thickness of a cold-cathode device.

Subsequently, the Al layer 142 on the back surface of the glass substrate 141 is removed by a mixed acid solution of HNO₃—CH₃COOH—HF. Additionally, the Si single-crystal substrate 131 is etched away by an aqueous ethylenediamine-pyrocatechol-pyrazine solution (glybenediamine:pyrocatechol:pyrazine:water=75:12:63:10 cc). In this manner, the carbon nanotubes 136 (not shown) and a conductive projection 143 are exposed as shown in FIG. 13F.

If it is necessary to form the filling layer 124 (see FIG. 11B) in the carbon nanotubes 136, this filling layer 124 can be formed, after the conductive projection 143 is exposed, by depositing a sputtered conductive material from above the carbon nanotubes 136 or dipping the whole completed structure into a molten conductive material. Alternatively, before the carbon nanotubes 136 are arranged in the recess 135, the filling layer 124 can be formed by depositing a sputtered conductive material from above the carbon nanotubes 136 or dipping the carbon nanotubes 136 into a molten conductive material.

In the field emission cold-cathode device shown in FIG. 11A manufactured by the manufacturing method shown in FIGS. 13A to 13F, the conductive projection 118 (indicated by reference numeral 143 in FIG. 13F) of the emitter 115 is formed by using the recess 135 as a mold and therefore succeeds to the pyramidal shape of the recess 135. A plurality of carbon nanotubes 122 (indicated by reference numeral 136 in FIGS. 13C to 13D) are supported by the tip of the conductive projection 118 while being partially buried in the conductive projection 118.

If it is intended to largely protrude the carbon nanotubes 122 from the tip of the conductive projection 118, an SiO₂ layer is deposited by sputtering on the surface of the recess 135 after carbon nanotubes are arranged in the recess 135. Subsequently, the SiO₂ layer is etched with a conductive layer, the mold substrate is removed, and only the SiO₂ layer is removed by an NH₄F—HF solution mixture. Consequently, the length of the protrusion of the carbon nanotubes 122 from the conductive projection 118 is increased by the amount of the removed SiO₂ layer.

FIG. 12 is a schematic sectional view showing a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention.

The embodiment shown in FIG. 12 differs from the embodiment shown in FIG. 11A in that a gate electrode 128

made of a conductive material such as W is formed on a conductive material layer 116 via an insulating film 126. The gate electrode 128 opposes an emitter 115, i.e., a conductive projection 118 and carbon nanotubes 122 with a gap between them.

FIGS. 14A to 14I are views showing a method of manufacturing the field emission cold-cathode device shown in FIG. 12 in order of steps.

First, as described previously with reference to FIGS. 13A, 13B, and 13C, a recess 135 with an inverse pyramidal shape defined by four inclined surfaces, which are (111) planes is formed in a p-type (100)-oriented Si single-crystal substrate 131 as a mold substrate. Subsequently, the Si single-crystal substrate 131 in which the recess 135 is formed is thermally oxidized by a wet oxidation method to form an SiO₂ thermal oxide insulating layer 151 on the entire surface including the recess 135. This insulating layer 151 is so formed as to have a thickness of about 30 nm on the (111) plane of the substrate 131, i.e., on the side surfaces of the recess 135. The thickness of the thermal oxide layer on the (100) plane of Si single crystal agrees with the thickness on the (111) plane within $\pm 10\%$. Therefore, the thickness of the oxidized insulating layer on the (111) plane can be estimated from the thickness on the (100) plane.

After the insulating layer 151 is formed, carbon nanotubes 136 are arranged on the bottom of the recess 135 as follows (FIG. 14A). For the sake of simplicity, the carbon nanotubes 136 are not illustrated in FIGS. 14B to 14I below.

Subsequently, as in the step shown in FIG. 13D, a conductive material layer 137 made of a conductive material such as W is deposited on the Si single-crystal substrate 131 so as to bury the recess 135. Additionally, a conductive material layer 138 such as an ITO layer is similarly formed by sputtering on the conductive material layer 137 (FIG. 14B).

Subsequently, as in the step shown in FIG. 13E, a Pyrex glass substrate (thickness: 1 mm) 141 whose back surface is coated with a 0.4- μ m thick Al layer 142 is adhered to the Si single-crystal substrate 131 via the conductive material layers 137 and 138 (FIG. 14C).

Subsequently, as in the step shown in FIG. 13F, the Al layer 142 on the back surface of the glass substrate 141 and the Si single-crystal substrate 131 are etched away. In this manner, the SiO₂ thermal oxide insulating layer 151 covering a pyramidal conductive projection 152 is exposed.

Subsequently, a conductive material layer 153 serving as a gate electrode and made of a conductive material such as W is formed to have a thickness of about 0.5 μ m on the insulating layer 151 by sputtering. Thereafter, a photoresist layer 154 is formed by spin coating so as to have a thickness of about 0.9 μ m, i.e., a thickness by which the tip of the pyramid is slightly covered (FIG. 14E).

Furthermore, dry etching is performed by using an oxygen plasma to etch away a resist layer 154 so that the pyramidal tip is exposed by about 0.7 μ m (FIG. 14F). Thereafter, the conductive material layer 153 at the pyramidal tip is etched by reactive ion etching to form an aperture 155 (FIG. 14G).

After the resist layer 154 is removed, the insulating layer 151 is selectively removed by using an NH₄F—HF solution mixture. In this manner, as shown in FIG. 14H, the carbon nanotubes 136 (not shown) and the conductive projection 152 are exposed in the aperture 155 of the conductive material layer 153 serving as a gate electrode.

In the field emission cold-cathode device shown in FIG. 12 manufactured by the manufacturing method shown in

17

FIGS. 14A to 14H, the conductive projection 118 (indicated by reference numeral 132 in FIGS. 14D to 14H) of the emitter 115 is formed by using the recess 135, which is shaped by the formation of the SiO₂ thermal oxide insulating layer 131, as a mold and therefore succeeds to the pyramidal shape with a pointed tip of the recess 135. A plurality of carbon nanotubes 122 (indicated by reference numeral 136 in FIG. 14A) are supported by the tip of the conductive projection 118 while being partially buried in the conductive projection 118. The gate electrode 128 opposes the conductive projection 118 and the carbon nanotubes 122 with a gap between them.

FIG. 15 is an enlarged schematic view showing the tip of a field emission cold-cathode device according to still another embodiment of the present invention. The characteristic feature of this embodiment is that fullerenes 123 are arranged in place of carbon nanotubes on a conductive projection 118. The structural features and the manufacturing method of the fullerenes 123 are the same as those of the fullerenes 17 described earlier.

The structure shown in FIG. 15 can be applied to either of the field emission cold-cathode devices shown in FIGS. 11A and 12. Also, as the manufacturing methods of these applications, the manufacturing methods shown in FIGS. 13A to 13F and FIGS. 14A to 14H can be essentially directly used. That is, it is only necessary to arrange the fullerenes 123 instead of carbon nanotubes in the steps shown in FIGS. 13C and 14A in which the carbon nanotubes are arranged on the bottom of the recess 135.

FIG. 16 is a sectional view showing a flat image display device as one example of a vacuum micro device according to still another embodiment of the present invention.

The display device shown in FIG. 16 is formed by using the field emission cold-cathode device shown in FIG. 12. As shown in FIG. 16, a plurality of gate lines constituting gate electrodes 128 are arranged in a direction perpendicular to the drawing surface, and a plurality of cathode lines constituting a cathode interconnecting layer 116 are arranged in a direction parallel to the drawing surface. Emitter groups each including a plurality of emitters 115 are arranged on the cathode lines in a one-to-one correspondence with pixels.

A glass opening substrate 172 is so disposed as to oppose a glass support substrate 112, and vacuum discharge spaces 173 are formed between the two substrates 112 and 172. The gap between the two substrates 112 and 172 is maintained by peripheral frames and spacers 174. A transparent common electrode or anode electrode 176 and a phosphor layer 178 are formed on the surface of the opening substrate 172 which opposes the support substrate 112.

In this flat image display device, pixels can be selectively turned on or off by setting an arbitrary voltage between the gate electrode 128 and the emitter 115 at each pixel via the gate line and the cathode line. That is, a pixel can be selected by so-called matrix driving, e.g., by selecting a gate line in a line sequential manner and applying a predetermined potential to the line and, in synchronism with this potential application, applying a predetermined potential as a selection signal to a cathode line.

When a certain gate line and a certain cathode line are selected and respective predetermined potentials are applied to these lines, only an emitter group at the intersection between the gate line and the cathode line operates. Electrons emitted from the emitter group are attracted by a voltage applied to the anode electrode 176 and reach the phosphor layer 178 in a position corresponding to the selected emitter group, thereby making the phosphor layer 178 emit light.

18

The display device shown in FIG. 16 is formed by using the field emission cold-cathode device shown in FIG. 12. However, a display device can be similarly formed by using another embodiment, e.g., the field emission cold-cathode device having the emitters 115 made up of the fullerenes 123. Further, by using these field emission cold-cathode devices, vacuum micro devices other than display devices, e.g., power converters such as power switching devices can be formed.

In the present invention, emitters are formed by using carbon nanotubes or fullerenes. Therefore, it is possible to provide a field emission cold-cathode device having uniform field emission characteristics, capable of being driven with a low voltage, and also having a high field emission efficiency, and a method of manufacturing the same. The present invention can also provide a field emission cold-cathode device which is readily highly integrated and has a high productivity, and by which a large number of sharp emitters having the same shape can be formed, and a method of manufacturing the same. Especially when carbon nanotubes are used, the aspect ratio of an emitter can be increased.

What is claimed is:

1. A vacuum micro device comprising:

a support member;

an emitter formed on said support member to emit electrons, said emitter comprising a fullerene or a carbon nanotube arranged to cause said emitter to emit electrons with an improved field emission efficiency;

a surrounding member configured to form, together with said support member, a vacuum discharge space surrounding said emitter; and an extracting electrode formed to be spaced apart from said emitter, said emitter emitting electrons due to a potential difference between said emitter and said extracting electrode.

wherein said carbon nanotube is defined by a cylindrical wall formed by winding a graphitic sheet, which essentially includes an array of 6-membered rings of carbon, in a direction in which the 6-membered rings has a period substantially of 0.426 nm or 0.738 nm.

2. A device according to claim 1, wherein said emitter comprises a plurality of fullerenes or carbon nanotubes.

3. A device according to claim 1, further comprising a cathode interconnecting layer formed on said support member, wherein said emitter is formed on said cathode interconnecting layer.

4. A device according to claim 3, wherein said cathode interconnecting layer consists essentially of a material selected from the group consisting of Mo, Ti, W, Cr, Ni, and Cu.

5. A device according to claim 1, wherein said emitter comprises a conductive projection supported by said support member, and said fullerene or carbon nanotube is supported by a tip of said conductive projection.

6. A device according to claim 5, wherein said fullerene or carbon nanotube is partially buried in said conductive projection.

7. A device according to claim 5, wherein said conductive projection consists essentially of a material selected from the group consisting of Mo, Ti, W, Cr, Ni, Si, LaB₆, AlN, GaN, graphite, and diamond.

8. A device according to claim 1, wherein said support member consists essentially of a synthetic resin.

9. A device according to claim 1, wherein said emitter comprises a plurality of carbon nanotubes, and 70% or more of the carbon nanotubes have a diameter of not more than 30 nm.

19

10. A device according to claim 1, wherein an end portion of said carbon nanotube is closed with a graphitic sheet containing 5-, 6-, and 7-membered rings of carbon.

11. A device according to claim 1, wherein an aspect ratio representing a ratio of a height to a bottom diameter of said carbon nanotube (forming said emitter) is not less than 3 and not more than 1×10^3 .

12. A device according to claim 11, wherein the aspect ratio is not less than 3 and not more than 1×10^3 .

13. A device according to claim 1, further comprising a conductive filling layer formed in said carbon nanotube and capable of emitting electrons.

14. A device according to claim 13, wherein said filling layer consists essentially of a material selected from the group consisting of Mo, Ti, W, Cr, Ni, Si, LaB₆, AlN, GaN, graphite, and diamond.

15. A device according to claim 1, wherein said extracting electrode is a gate electrode supported by said support member.

16. A device according to claim 15, wherein an anode electrode is formed in a position on said surrounding member where said anode electrode opposes said emitter.

17. A device according to claim 1, wherein said extracting electrode is an anode electrode formed in a position on said surrounding member where said anode electrode opposes said emitter.

18. An image display device comprising:

a support member;

an emitter formed on said support member to emit electrons, said emitter comprising a fullerene or a

20

carbon nanotube arranged to cause said emitter to emit electrons with an improved field emission efficiency;

a surrounding member configured to form, together with said support member, a vacuum discharge space surrounding said emitter;

an extracting electrode formed to be spaced apart from said emitter, said emitter emitting electrons due to a potential difference between said emitter and said extracting electrode; and

a display portion configured to display an image in accordance with excitation by electrons emitted from said emitter, said display portion being turned on and off under a control of the potential difference between said emitter and said extracting electrode, on which emission of electrons from said emitter depends.

wherein said carbon nanotube is defined by a cylindrical wall formed by winding a graphitic sheet, which essentially includes an array of 6-membered rings of carbon in a direction in which the 6-membered rings has a period substantially of 0.426 nm or 0.738 nm.

19. The device according to claim 18, wherein said vacuum discharge space contains a substance for emitting light due to excitation by electrons emitted from said emitter.

20. The device according to claim 19, wherein said substance comprises a phosphor.

21. The device according to claim 19, wherein said substance forms a layer arranged at a position facing said emitter.

* * * * *